



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Reakcje cykloaddycji alkinów do [beta]-ketoestrów - nowe możliwości w syntezie prekursorów polimerów przewodzących

Author: Sławomir Kula

Citation style: Kula Sławomir. (2017). Reakcje cykloaddycji alkinów do [beta]-ketoestrów - nowe możliwości w syntezie prekursorów polimerów przewodzących. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersytet ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

UNIwersytet Śląski
Instytut Chemii

ROZPRAWA DOKTORSKA

*Reakcje cykloaddycji alkinów do β -ketoestrów – nowe możliwości w syntezie
prekursorów polimerów przewodzących*

Sławomir Kula

Praca doktorska wykonana pod kierunkiem:
Promotor: prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec
Promotor pomocniczy: dr Michał Filapek

Katowice 2017

Podziękowania

*Przede wszystkim chciałbym podziękować mojemu promotorowi, **Panu prof. dr hab. inż. Stanisławowi Krompcowi**, za stworzenie optymalnych warunków do pracy laboratoryjnej, naukowej i dydaktycznej, jak również za wszelką otrzymaną pomoc.*

*Pragnę również podziękować **Panu dr Michałowi Filapkowi**, za wieloletnią bardzo owocną współpracę, wsparcie, ogromną pomoc oraz wszelkie rady i uwagi.*

*Serdecznie podziękowania składam także żonie **Agacie Szłapie-Kuli**, za wsparcie, wyrozumiałość, cierpliwość, jak również ogromną motywację i pomoc, bez których nie powstałaby niniejsza praca.*

*Chciałbym również podziękować **mgr Karolinie Bujak** oraz **mgr Aleksandrze Fabiańczyk** za wspólną pracę, pomoc, wsparcie oraz życzliwą atmosferę w czasie realizowanych badań.*

*Wyrazy podziękowań kieruję ponadto do **Pana dr hab. prof. UŚ Jana Grzegorza Maleckiego** za wykonanie pomiarów X-ray.*

Niniejsza praca doktorska została częściowo współfinansowana ze środków *Narodowego Centrum Nauki* oraz *Narodowego Centrum Badań i Rozwoju*, w ramach projektów badawczych:

„Etynylobitiofen: uniwersalny reagent do syntezy nowych układów karbo- i heterocyklicznych, nowych kompleksów metali, oraz nowych politiofenów o oczekiwanych właściwościach”, NCN, Nr grantu: 2011/01/B/ST5/06309.

„Związki karbonylowe i dikarbonylowe – nowe możliwości w syntezie materiałów dla fotowoltaiki i organicznej elektroniki”, NCN, Nr grantu: DEC-2015/17/N/ST5/03892.



N A R O D O W E C E N T R U M N A U K I

„Innowacyjne materiały i nanomateriały z polskich źródeł renu i metali szlachetnych dla katalizy, farmacji i organicznej elektroniki”, NCBiR.



Narodowe Centrum
Badań i Rozwoju

Ponadto autor pracy był współfinansowany przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego – Człowiek - najlepsza inwestycja, projekt **TWING**, jak również projekt **FORSZT**



**Fundament Optymalnego Rozwoju
Staże Z Technologii**

Spis treści:

| | |
|---|-----------|
| Wykaz stosowanych skrótów | 5 |
| Wykaz skrótów nazw otrzymanych związków | 6 |
| 1. Cel i zakres pracy | 7 |
| 2. Część literaturowa | 9 |
| 2.1. Polimery przewodzące | 9 |
| 2.1.1. Historia, właściwości, zastosowania..... | 9 |
| 2.2. Reakcje cykloaddycji alkinów do β -ketoestrów | 13 |
| 2.2.1. Sprzęganie Sonogashiry jako atrakcyjna metoda syntezy symetrycznych i niesymetrycznych alkinów | 13 |
| 2.2.1.1. Sprzęganie Sonogashiry z acetylenem..... | 15 |
| 2.2.2. β -ketoestry – interesujące układy w syntezie organicznej..... | 17 |
| 2.2.3. Cykloaddycja [2+2+2] terminalnych alkinów do β -ketoestrów | 22 |
| 2.2.4. Cykloaddycja [2+1+2+1] alkinów do β -ketoestrów..... | 23 |
| 2.2.5. Cykloaddycja [2+1+2+1] połączona z cykloaddycją Dielsa-Aldera [4+2] | 25 |
| 2.3. Hydroliza benzoesanów i benzenodikarboksylanów | 26 |
| 3. Część badawcza (badania własne) | 29 |
| 3.1. Wstęp | 29 |
| 3.2. Synteza wybranych alkinów w reakcjach sprzęgania Sonogashiry | 30 |
| 3.3. Synteza β -ketoestrów zawierających podstawniki heteroaromatyczne | 39 |
| 3.4. Tetrapodstawione pochodne benzenu- reakcje cykloaddycji [2+2+2] | 43 |
| 3.4.1. Synteza tetrapodstawionych pochodnych benzenu zawierających motywy - fenylu, 2,2'-bitiofenu i N-etylokarbazolu | 43 |
| 3.4.2. Badania właściwości elektrochemicznych..... | 52 |
| 3.4.3. Badania właściwości elektrochromowych..... | 63 |
| 3.4.4. Obliczenia DFT..... | 68 |
| 3.5. Pochodne 2-piranonu – reakcje cykloaddycji [2+1+2+1]..... | 75 |
| 3.5.1. Synteza pochodnych 2-piranonu zawierających motywy fenylu lub 2,2'-bitiofenu.... | 75 |
| 3.5.2. Badania właściwości elektrochemicznych..... | 82 |
| 3.5.3. Obliczenia DFT..... | 85 |
| 3.6. Penta- i heksapodstawione pochodne benzenu- cykloaddycja [2+1+2+1] połączona z reakcją Dielsa-Aldera [4+2]..... | 90 |

| | |
|---|------------|
| 3.6.1. Synteza wielopodstawionych pochodnych benzenu zawierających motywy fenyłowe lub 2,2'-bitiofenowe | 90 |
| 3.6.2. Badania właściwości elektrochemicznych..... | 101 |
| 3.6.3. Obliczenia DFT..... | 106 |
| 3.7. Hydroliza wielopodstawionych pochodnych benzenu kwasu benzenokarboksylowego .. | 111 |
| 3.7.1. Hydroliza ugrupowań etoksykarbonylowych..... | 111 |
| 3.7.2. Badania właściwości elektrochemicznych..... | 116 |
| 3.7.3. Obliczenia DFT..... | 118 |
| 4. Część eksperymentalna | 123 |
| 4.1. Wykaz stosowanych odczynników | 123 |
| 4.2. Techniki eksperymentalne i metody obliczeniowe..... | 124 |
| 4.3. Otrzymywanie podstawowych układów z motywem 2,2'-bitiofenowym | 125 |
| 4.4. Otrzymywanie podstawowych układów z motywem N-etylokarbazolowym | 128 |
| 4.5. Otrzymywanie β -ketoestrów z podstawnikami heteroaromatycznymi..... | 131 |
| 4.6. Otrzymywanie tetrapodstawionych pochodnych benzenu..... | 132 |
| 4.7. Hydroliza tetrapodstawionych pochodnych benzenu zawierających grupę etoksykarbonylową | 137 |
| 4.8. Otrzymywanie pochodnych 2-piranonu..... | 138 |
| 4.9. Otrzymywanie penta- i heksapodstawionych pochodnych benzenu | 141 |
| 4.10. Hydroliza wielopodstawionych pochodnych benzenu zawierających dwie grupy etoksykarbonyłowe | 147 |
| 4.11. Reprezentatywne widma ^1H i ^{13}C NMR | 149 |
| 5. Podsumowanie | 155 |
| 6. Wykaz osiągnięć naukowych | 161 |
| 7. Bibliografia..... | 167 |

Wykaz stosowanych skrótów

| | |
|------------------|--|
| Bt | 2,2'-Bitiofen |
| BTMSA | 1,2-Bis(trimetylosililo)acetylen |
| n-BuLi | n-Butylolit |
| DBU | 1,8-Diazabicyklo[5.4.0]undec-7-en |
| DMF | N,N-dimetyloformamid |
| DMSO | Dimetylosulfotlenek |
| NIS | N-jodoimid kwasu bursztynowego |
| NMO | N-tleneku 4-metylomorfoliny |
| LDA | Diizopropylamidek litu |
| LiHMDS | Bis(trimetylosililo)amidek litu |
| NEt ₃ | Trietyloamina |
| THF | Tetrahydrofuran |
| Ph | Fenyl |
| PANI | Polianilina |
| PEDOT | Poli(3,4-etylenodioksytiofen) |
| PPV | Poli(<i>p</i> -fenylnowinylen) |
| PPy | Polipirol |
| PTh | Politiofen |
| MS4Å | Sita molekularne 4Å |
| TLC | Chromatografia cienkowarstwowa |
| NMR | Spektrometria magnetycznego rezonansu jądrowego |
| MS | Spektrometria mas |
| CV | Woltamperometria cykliczna |
| DPV | Różnicowa pulsowa woltamperometria |
| ITO | Płytką szklaną pokrytą mieszaniną tlenku indu i cyny |
| DFT | Teoria funkcjonału gęstości |
| HOMO | Najwyższy obsadzony orbital molekularny |
| LUMO | Najniższy nieobsadzony orbital molekularny |
| E _g | Przerwa energetyczna |
| EA | Powinowactwo elektronowe |
| IP | Potencjał jonizacji |
| B3LYP | Funkcjonał hybrydowy o bazie funkcyjnej 6-31G* |

Wykaz skrótów nazw otrzymanych związków

| | |
|-------|--|
| MF-1 | 3,6-difenylo-2-metyloetoksykarbonylobenzen |
| MF-2 | 2,3,6-trifenyloetoksykarbonylobenzen |
| MF-3 | 3,6-difenylo-2-propyloetoksykarbonylobenzen |
| MF-4 | 3,6-difenylo-2-cyklopropyloetoksykarbonylobenzen |
| MF-5 | 3,6-difenylo-2-(tiofen-2-ylo)-etoksykarbonylobenzen |
| MB-1 | 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-metylo-2-etoksykarbonylobenzen |
| MB-2 | 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-fenylo-2-etoksykarbonylobenzen |
| MB-3 | 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-propylo-2-etoksykarbonylobenzen |
| MB-4 | 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-cyklopropylo-2-etoksykarbonylobenzen |
| MB-5 | 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(tiofen-2-ylo)-2-etoksykarbonylobenzen |
| MK-1 | 1,4-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-3-metylo-2-etoksykarbonylobenzen |
| PF-1 | 6-metylo-4,5-difenylopiran-2-on |
| PF-2 | 4,5,6-trifenylopiran-2-on |
| PF-3 | 6-(2,3,4,5-tetrafluorofenylo)-4,5-difenylopiran-2-on |
| PF-4 | 6-benzylo-3-metylo-4,5-difenylopiran-2-on |
| PF-5 | 3,6-dimetylo-4,5-difenylopiran-2-on |
| PB-1 | 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-6-metylopiran-2-on |
| PB-2 | 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-6-fenylopiran-2-on |
| PB-3 | 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-6-(2,3,4,5-tetrafluorofenylo)piran-2-on |
| RF-1 | 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen |
| RF-2 | 3-benzylo-4,5-difenylo-6-metylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen |
| RF-3 | 4,5-difenylo-3-propylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen |
| RB-1 | 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen |
| RB-2 | 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-benzylo-6-metylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen |
| RB-3 | 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-propylo-1,2-di(etoksykarbonylo)benzen |
| MFK-1 | Kwas 2-metylo-3,6-difenylobenzoowy |
| MBK-1 | 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-metylo-2-karboksybenzen |
| RFK-1 | 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(karboksy)benzen |
| RBK-1 | 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3,6-dimetylo-1,2-bis(karboksy)benzen |

1. Cel i zakres pracy

Potrzeba rozwoju technologicznego na świecie sprawia, iż stale poszukuje się nowych materiałów o interesujących (oczekiwanych) właściwościach. Polimery przewodzące chodź już od dawna znane, nadal interesują naukowców różnych specjalności oraz różne gałęzie nowoczesnego przemysłu – ze względu na właściwości i możliwości zastosowań. Niniejsza praca doktorska dotyczy szczególnego rodzaju polimerów przewodzących – z grupy politiofenów. Materiały te znajdują liczne zastosowania – szczególnie w tak intensywnie rozwijanej ostatnio w świecie „organicznej elektronice”. Wytworzenie każdego polimeru wymaga uzyskania wpierw prekursora (monomeru) – w tym przypadku odpowiedniej pochodnej tiofenu. Z prekursorów (monomerów) uzyskuje się polimery, a te finalnie bada się na wiele sposobów – w zależności od przewidywanych zastosowań.

Celem niniejszej pracy była synteza prekursorów (polimerów przewodzących) będących pochodnymi tiofenu oraz badanie ich właściwości - przede wszystkim elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych. Ponadto wyniki badań elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych zostały poszerzone o obliczenia DFT, w celu lepszego zrozumienia zależności pomiędzy budową zsyntezowanych pochodnych, a ich właściwościami.

Pierwszy etap pracy polegał na opracowaniu metod otrzymywania, wydzielania oraz potwierdzeniu budowy wspomnianych wcześniej związków (prekursorów) należących do grupy (tetra-, penta- lub hekso-podstawionych) pochodnych benzenu oraz (tri- lub tetra-podstawionych) pochodnych 2-piranonu. Zaplanowane cząsteczki zostały zsyntezowane na drodze reakcji cykloaddycji ([2+2+2] lub [2+1+2+1]) alkinów do β -ketoestrów oraz cykloaddycji Dielsa-Aldera [4+2]. Otrzymanie finalnych produktów zostało poprzedzone syntezą niezbędnych substratów, a dokładnie alkinów (uzyskanych na drodze sprzęgania Sonogashiry), jak również β -ketoestrów (zawierających podstawniki heteroaromatyczne). Budowę zsyntezowanych związków potwierdzono za pomocą metod spektroskopowych ^1H i ^{13}C NMR, oraz HRMS. Ponadto dla pochodnych otrzymanych w postaci ciał stałych zmierzono temperatury topnienia. W wybranych przypadkach udało się otrzymać monokryształ związku spełniający wymagania rentgenowskiej analizy strukturalnej.

W drugim etapie pracy zsyntezowane związki zostały poddane badaniom elektrochemicznym metodą woltamperometrii cyklicznej (CV) oraz różnicowej pulsowej woltamperometrii (DPV). Ponadto dla wszystkich otrzymanych prekursorów (monomerów) zostały przeprowadzone próby polimeryzacji w celu uzyskania polimerów, a otrzymane

polimery zostały poddane badaniom spektroelektrochemicznym. Wymienione wyżej badania pozwoliły na ustalenie, w jakich warunkach można z zaprojektowanych prekursorów (monomerów) otrzymywać polimery przewodzące oraz na określenie podstawowych właściwości otrzymanych materiałów, determinujących możliwość ich praktycznego zastosowania. Ponadto, wykonane pomiary fizykochemiczne pozwoliły na określenie zależności pomiędzy budową chemiczną otrzymanych związków, a ich wybranymi właściwościami.

Badania realizowane w ramach niniejszej dysertacji były fragmentem trzech projektów naukowych, finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki, a także Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Wspomniane projekty zostały przedstawione poniżej:

1. „Etynylobitiofen: uniwersalny reagent do syntezy nowych układów karbo- i heterocyklicznych, nowych kompleksów metali, oraz nowych politiofenów o oczekiwanych właściwościach”, NCN, Nr grantu: 2011/01/B/ST5/06309, Uniwersytet Śląski, 2011-2014 (360 000 PLN), Kierownik projektu - prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec.
2. „Innowacyjne materiały i nanomateriały z polskich źródeł reny i metali szlachetnych dla katalizy, farmacji i organicznej elektroniki”, NCBiR. Konsorcjum realizujące: Instytut Metali Nieżelaznych z Gliwic (Lider), Uniwersytet Śląski (4 zespoły z Instytutu Chemii i 1 zespół z Instytutu Fizyki), UAM w Poznaniu (jeden zespół), UMK w Toruniu (jeden zespół), Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych w Zabrze (jeden zespół), Partner Przemysłowy: Firma Syntal Chemicals Sp. z o.o. z Gliwic. Realizacja: 2014-2016,. Wartość projektu: 8 550 000 PLN. Wartość zadania (kierownik - prof. dr hab. inż. Stanisław Krompiec), w którym mieści się niniejszy doktorat: 600 000 PLN.
3. „Związki karbonylowe i dikarbonylowe – nowe możliwości w syntezie materiałów dla fotowoltaiki i organicznej elektroniki”, NCN, Nr grantu: DEC-2015/17/N/ST5/03892, Uniwersytet Śląski, 2016-2018 (100 000 PLN), Kierownik projektu – mgr Sławomir Kula.

2. Część literaturowa

2.1. Polimery przewodzące

2.1.1. Historia, właściwości, zastosowania

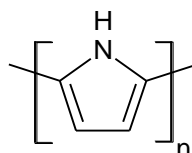
Nauka o polimerach, w tym o polimerach przewodzących, to bardzo prężnie rozwijająca się dziedzina badań podstawowych i aplikacyjnych. Mimo, iż polimery przewodzące zostały odkryte w latach 70 XX wieku to nadal cieszą się ogromnym zainteresowaniem. Pierwszymi odkrywcami w tej dziedzinie byli Hideki Shirakawa, Alan MacDiarmid i Alan Heeger [1,2]. Zauważyli oni, iż działanie par bromu na poliacetylen powoduje zwiększenie przewodności tego materiału. Odkrycie to zostało docenione w 2000 roku i uhonorowane Nagrodą Nobla z dziedziny chemii [2]. Co ciekawe, historia poliacetyleny jest przykładem szczęśliwego zbiegu okoliczności, który odcisnął swoje piętno na historii postępu naukowego. Poliacetylen jako materiał okazał się wadliwy i szybko rozpoczęto poszukiwania nowych materiałów, które z powodzeniem mogłyby go zastąpić. Poszukiwania prowadzono na wielu frontach, w tym na próbie modyfikacji poliacetyleny (zastąpieniu w nim jednego lub obu atomów wodoru innymi grupami). Przykładem polimeru powstałego w takim procesie był poli(fenyloacetylen). Co prawda wprowadzenie grupy fenylowej do łańcucha polimeru, nadało mu lepszą stabilność, aczkolwiek domieszkowanie nie było wtedy tak skuteczne, a uzyskane przewodności były niższe niż niepodstawionego poliacetyleny [3]. Wkrótce po tym otrzymano trzy intensywnie badane polimery, a dokładnie: polipirol, polianilinę oraz politiofen. W latach 80-tych badacze napotkali również na inny problem związany z tymi materiałami, a mianowicie na słabą rozpuszczalność otrzymywanych polimerów oraz na ograniczenia związane ze skalą produkcji odkrytych materiałów. Rozpoczęto więc kompleksowe badania w celu dokładnego poznania syntezowanych polimerów. W kolejnych latach odkryto wiele ważnych właściwości i zastosowań. Zachęciło to szeroką grupę naukowców do dalszych poszukiwań oraz badań omawianych polimerów. Obecnie nauka o polimerach przewodzących angażuje specjalistów z różnych dziedzin chemii, fizyki, a także inżynierii materiałowej, a jej postępy możemy z powodzeniem obserwować korzystając z bogatej gamy produktów oferowanych komercyjnie (np. różnego typu wyświetlaczy, baterii i wielu innych) [3].

Polimery przewodzące jako materiały cieszą się dużym zainteresowaniem ze względu na to, iż łączą w sobie elektryczne właściwości metali, fizyczne i chemiczne cechy tworzyw sztucznych, oraz nieliniowe właściwości optyczne. Ponadto charakteryzują się wysoką

stabilnością termiczną i elektrochemiczną. Dodatkowym atutem przemawiającym za omawianymi materiałami jest możliwość wpływania na ich właściwości elektrochromowe, termochromowe, solwatochromowe, jak również fotoluminescencyjne i elektroluminescencyjne, poprzez odpowiednie modyfikacje strukturalne otrzymywanych polimerów [4-7].

Tak wiele interesujących właściwości i możliwości polimerów przewodzących sprawia, iż obecnie są wykorzystywane w licznych produktach dostępnych w ogólnej sprzedaży. Jednym z pierwszych komercyjnych zastosowań omawianych materiałów były powłoki antystatyczne wykorzystywane do pokrywania filmów światłoczułych w celu ochrony przed naświetleniem [8]. Z kolei formą wykorzystania cieszącą się największą popularnością są diody OLED, w których polimery przewodzące stanowią najczęściej przewodnik dziurowy. Wspomniane diody są elementem konstrukcyjnym ekranów i wyświetlaczy w urządzeniach takich jak telefony, tablety, monitory czy telewizory. Inną grupą popularnych urządzeń wykorzystujących polimery przewodzące są baterie i akumulatory litowo-polimerowe. Są one konkurencyjnymi produktami do szeroko stosowanych ogniw litowo-jonowych. Zastosowanie w roli elektrolitu polimeru (w wariantcie litowo-polimerowym), a dokładnie polimeru przewodzącego sprawia, iż baterie i akumulatory tego typu można produkować praktycznie w każdym kształcie, nawet o grubości jednego milimetra. Ogniwa litowo-polimerowe charakteryzują się również większą pojemnością w porównaniu do swoich litowo-jonowych odpowiedników. Omawiane polimery znajdują również zastosowanie w budowie sensorów i biosensorów [9], a także jako polimerowe powłoki antykorozyjne [10,11]. Do najważniejszych polimerów przewodzących należą między innymi: polipirol (PPY), polianilina (PANI), politiofen (PTh), poli(3,4-etylenodioksytiofen) (PEDOT), jak również poli(p-fenylonowinylen) (PPV). Wybrane polimery przewodzące zostały krótko scharakteryzowane poniżej.

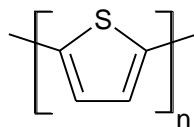
- Polipirol (PPy)



Wśród licznych polimerów przewodzących, polipirol (PPy) jest jak dotąd najdokładniej zbadanym polimerem. Spowodowane jest to łatwością syntezy, korzystnymi właściwościami redoks, dobrą stabilnością, wysokim przewodnictwem oraz rozpuszczalnością w wodzie. Jego

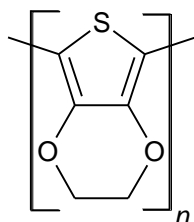
właściwości elektryczne i optyczne powodują, iż polipirol (PPy) stał się polimerem najczęściej wykorzystywanym do zastosowań komercyjnych. PPy jest wykorzystywany między innymi w biosensorach, czujnikach gazu, powłokach antystatycznych, a także membranach [12]. Powłoki wykonane z polipirolu wykazują doskonałą trwałość termiczną, dzięki czemu znajdują zastosowania w kompozytach węglowych. Ponadto PPy jest wykorzystywany w medycynie jako kluczowy element systemu kontrolowanego uwalniania leków, biomateriał w inżynierii tkanki nerwowej, a także jako sondy neuronowe [13-15].

- Politiofen (PTh)



Politiofen, jak również jego pochodne posiadają szeroki zakres zastosowań - między innymi w diodach, ogniwach słonecznych i tranzystorach [16-17]. Polimery na bazie tiofenu mogą znaleźć zastosowanie także jako materiały do urządzeń elektrochromowych, co w ostatnich latach cieszy się ogromną popularnością. Materiał taki posiada zdolność odwracalnej zmiany koloru, zmieniając swój stan redoks. Na przykład, poli(3-metylotiofen) (poli(3MTh) w stanie utlenionym jest niebieski, natomiast w stanie zredukowanym jest czerwony [13]. Politiofen (PTh) można z powodzeniem otrzymać na drodze elektropolimeryzacji lub za pomocą polimeryzacji chemicznej. Wadą PTh jest jego ograniczona rozpuszczalność w standardowych rozpuszczalnikach organicznych [14]. Jednakże modyfikując odpowiednio strukturę tiofenu lub jego pochodnych można otrzymywać polimery charakteryzujące się dużo wyższą rozpuszczalnością, a także wykazujące silną luminescencję, przewodnictwo oraz dobrą stabilność termiczną i trwałość chemiczną.

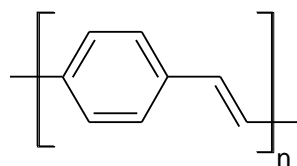
- Poli(3,4-etylenodiotiofen) (PEDOT)



Poli(3,4-etylenodiotiofen) jest niezwykle interesującym polimerem przewodzącym – będącym zmodyfikowanym analogiem politiofenu. W porównaniu do niego każdy z

pierścieni tiofenu (w łańcuchu polimeru PEDOT-u) posiada grupę etylenodioksy, pomiędzy trzecią a czwartą pozycją heteroaromatycznego pierścienia tiofenu, co znacząco zmienia właściwości polimeru [15]. Pierwsze doniesienia literaturowe dotyczące poli(3,4-etylenodioksytiofenu) sięgają 1988 roku [18]. Celem jego syntezy było otrzymanie polimeru przewodzącego, który będzie stabilny wobec wilgoci i tlenu. Co ciekawe PEDOT wykazuje również wyróżniającą go trwałość wśród omawianych materiałów polimerowych. Podobnie jak w przypadku politiofenu, poli(3,4-etylenodioksytiofen) również umiarkowanie rozpuszcza się w standardowych rozpuszczalnikach organicznych. Nie mniej jednak posiada wiele atrakcyjnych właściwości [19]. Przede wszystkim PEDOT wykazuje właściwości elektrochromowe, przez co zyskał szerokie możliwości zastosowania. Ponadto charakteryzuje się stabilnością chemiczną, a także lepszą przewodnością i stabilnością termiczną niż często wykorzystywany polipirol. Problem rozpuszczalności poli(3,4-etylenodioksytiofenu) został rozwiązany poprzez domieszkowanie polimeru innymi związkami [19]. Jednym z najważniejszych zastosowań omawianego polimeru są powłoki antystatyczne odporne na czynniki atmosferyczne. Powłoki te firma AGFA wykorzystywała do pokrywania filmów światłoczułych w celu ochrony przed naświetleniem [20]. PEDOT wykorzystuje się również w diodach OLED [21], jako materiał katody w kondensatorach elektrolitycznych [14], a także w odwracalnych ogniwach galwanicznych. Obecnie PEDOT znalazł zastosowanie również w biosensorach oraz bioinżynierii. Ciekawym przykładem tego typu wykorzystania polimeru było podłączenie elektrody neuronowej z tkanką otaczającą mózg za pośrednictwem *in situ* polimeryzowanego EDOT-u [22].

- Poli(*p*-fenyłowinylen) (PPV)



Poli(*p*-fenyłowinylen) jest jednym z najlepiej zbadanych polimerów przewodzących pod względem aplikacji elektroluminescencyjnych. W 1989 roku na Uniwersytecie Cambrige zaobserwowano po raz pierwszy emisję światła zielonego lub żółtozielonego po przyłożeniu napięcia do PPV [23]. Wynika to z faktu, iż polimer ten wykazuje silne właściwości elektroluminescencyjne oraz nieliniowe właściwości optyczne. W przypadku PPV odpowiednia modyfikacja struktury prekursorów wykorzystywanych do syntezy pozwala na

zmianę właściwości elektrycznych i fizycznych otrzymywanych polimerów. Ponadto poli(*p*-fenylenowinylen) oraz jego pochodne najczęściej stosowane są w diodach OLED, tranzystorach polowych, a także w urządzeniach fotowoltaicznych i laserowych. [13,24].

2.2. Reakcje cykloaddycji alkinów do β -ketoestrów

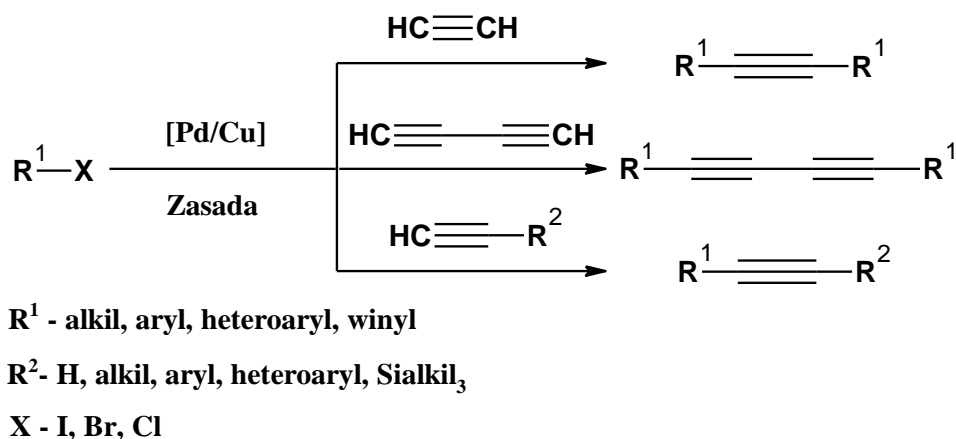
Niniejszy podrozdział pracy został poświęcony omówieniu dotychczasowego stanu wiedzy dotyczącego reakcji cykloaddycji ([2+2+2] i [2+1+2+1]) alkinów do β -ketoestrów. Reakcje cykloaddycji tego typu są zagadnieniem jak dotąd opisanym w literaturze w niewielkim stopniu. Jednakże stwarzają one nowe możliwości w syntezie związków (nieznanych w literaturze) o bardzo interesującej budowie - szczególnie z perspektywy otrzymywania materiałów na potrzeby organicznej elektroniki.

Omawiany podrozdział rozpoczyna przegląd literatury dotyczący substratów niezbędnych do tytułowych reakcji cykloaddycji ([2+2+2] i [2+1+2+1]), a więc alkinów i β -ketoestrów. W pierwszej kolejności przedstawiono sprzęganie Sonogashiry jako popularną metodę syntezy symetrycznych i niesymetrycznych alkinów. Następnie zostały przedyskutowane sposoby otrzymywania β -ketoestrów, a także ich znaczenie w syntezie organicznej. W kolejnych częściach niniejszego podrozdziału przedstawiono docelowe reakcje cykloaddycji, a mianowicie: cykloaddycję [2+2+2] terminalnych alkinów do β -ketoestrów, a następnie cykloaddycję [2+1+2+1] alkinów do β -ketoestrów wraz z możliwością rozszerzenia jej o cykloaddycję Dielsa-Aldera [4+2].

2.2.1. Sprzęganie Sonogashiry jako atrakcyjna metoda syntezy symetrycznych i niesymetrycznych alkinów

Reakcja sprzęgania Sonogashiry jest bardzo popularną, a zarazem intensywnie badaną metodą tworzenia wiązania węgiel – węgiel w aspekcie syntezy alkinów [25]. Mimo upływu lat sprzęganie Sonogashiry cieszy się tak ogromnym zainteresowaniem badaczy, że trudno prześledzić nawet część pojawiających się doniesień literaturowych. Tytułowe sprzęganie polega na reakcji alkinu z halogenkiem alkilowymi, aryłowymi, heteroaryłowymi lub winylowymi w obecności katalizatora, ko-katalizatora i zasady (Schemat 1). W przypadku alkinu z powodzeniem do reakcji może zostać wykorzystany etyn (acetylen) [26], butadiyn [27] lub terminalny alkin [28,29] zawierający podstawnik alkilowy, aryłowy, heteroaryłowy, a także, co szczególnie ważne, podstawnikiem tym może być grupa trialkilosililowa. Halogenkami wykorzystywanymi w sprzęganiu są najczęściej jodo- i bromopochodne. Jednakże w literaturze można znaleźć szereg doniesień na temat zastosowania

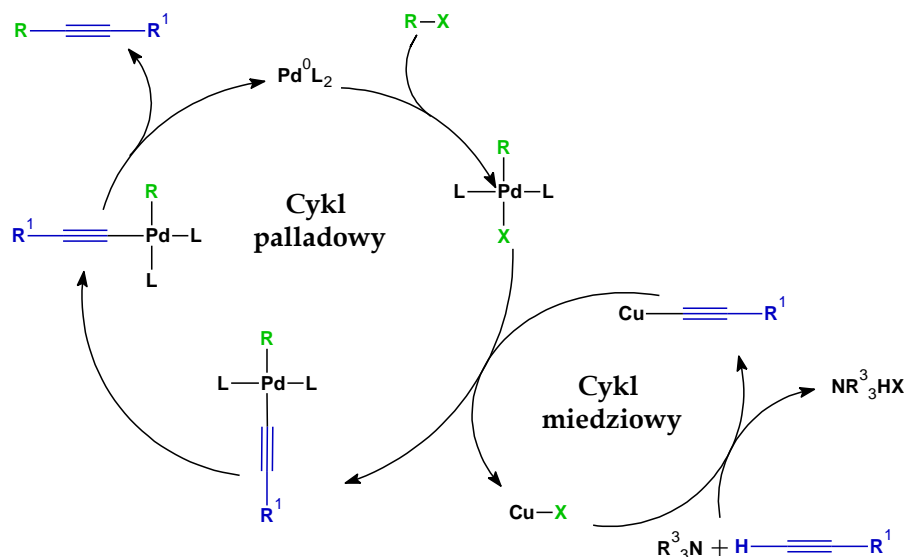
chloropochodnych [30]. Najbardziej korzystne okazuje się zastosowanie jodopochodnych w reakcji sprzęgania ponieważ przebiega ona z powodzeniem już w temperaturze pokojowej. Wykorzystanie bromopochodnych wymaga podniesienia temperatury prowadzenia reakcji, najczęściej do przedziału 50-100°C w zależności od substratów i środowiska reakcji [31].



Schemat 1. Reakcja sprzęgania Sonogashiry z etynem, butadiynem lub terminalnym alkinem

Jako katalizatory reakcji sprzęgania Sonogashiry stosowane są kompleksowe związki palladu wprowadzane w postaci prekursorów. Najczęściej wykorzystywanymi prekursorami są $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]$, $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$ [32-34]. W roli ko-katalizatora wykorzystywane są głównie związki miedzi(I), zazwyczaj CuI. Jednakże w literaturze można znaleźć szereg doniesień dotyczących zastąpienia lub wyeliminowania związków miedzi z reakcji sprzęgania [34-35]. W przypadku zasady stosowane są aminy pierwszo-, drugo-, lub trzeciorzędowe. Największą popularnością cieszy się trietyloamina, chociaż w literaturze można znaleźć szereg informacji dotyczących zastosowania Et_2NH , $i\text{-Pr}_2\text{NH}$, $i\text{-Pr}_2\text{EtN}$, DBU, czy też piperydyny [36- 41].

Rolę katalizatora, ko-katalizatora i zasady można przedstawić w postaci mechanizmu składającego się z dwóch cykli katalitycznych: palladowego i miedziowego [25] (Schemat 2). W cyklu miedziowym pod wpływem zasady dodanej do środowiska reakcji powstaje acetylenek miedzi(I), który uczestniczy następnie w procesie transmetalacji w cyklu palladowym. Ograniczeniem dla reakcji sprzęgania Sonogashiry są beztlenowe i bezwodne warunki prowadzenia reakcji. Ma to duży wpływ w szczególności na cykl palladowy ponieważ pojawienie się tlenu w środowisku reakcji może spowodować przerwanie cyklu palladowego lub uboczną reakcję homosprzęgania (reakcję Glasera) [42].

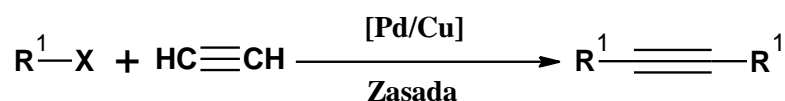


Schemat 2. Mechanizm sprzężenia Sonogashiry

2.2.1.1. Sprzężanie Sonogashiry z acetylenem

Niezwykle ciekawym wariantem sprzężenia Sonogashiry, który cieszy się coraz większą popularnością jest reakcja z gazowym acetylenem. Umożliwia ona bowiem syntezę symetrycznie podstawionych acetylenów w jednym etapie (Schemat 3). Klasyczna metoda syntezy symetrycznych pochodnych acetyleny polega na reakcji sprzężenia odpowiedniego halogenku z trimetylosililoacetylenem, następnie na odbezpieczaniu grupy trimetylosililowej, najczęściej w środowisku zasadowym, a finalnie na ponownym sprzężeniu z zaplanowanym halogenkiem [43]. Proces ten nastręcza trudności ze względu na swoją wieloetapowość, która znacznie wydłuża czas syntezy zaplanowanych związków, a także zdecydowanie zwiększa koszt prowadzonych badań. W literaturze można również znaleźć doniesienia dotyczące sprzężenia Sonogashiry z 1,2-bis(trimetylosililo)acetylenem jako źródłem acetyleny [44,45]. Podobnie jak w przypadku reakcji sprzężenia z gazowym acetylenem proces ten jest jedno-etapowy, jednak 1,2-bis(trimetylosililo)acetylen jest zdecydowanie droższym substratem niż gazowy acetylen. Dodatkowym atutem przemawiającym za reakcją sprzężenia Sonogashiry z acetylenem jest fakt, że układ katalityczny (katalizator i ko-katalizator), a także zasada to najczęściej standardowe reagenty stosowane do sprzężenia Sonogashiry. W przypadku prekursora katalizatora palladowego zazwyczaj stosuje się $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ lub $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, najpopularniejszym ko-katalizatorem jest jodek miedzi(I), natomiast zasadą trietyloamina [46]. Acetylen wykorzystywany do reakcji może być wygenerowany z karbidu [47,48] lub może być to acetylen handlowy, o odpowiedniej czystości, wprowadzany do środowiska reakcji z butli. Halogenki

wykorzystywane do sprzęgania z acetylenem to najczęściej aryłowe i heteroaryłowe jodopochodne [49]. Zastosowanie bromopochodnych wymaga podniesienia temperatury reakcji co w przypadku reakcji z przepuszczanym przez środowisko reakcji acetylenem zwiększa niebezpieczeństwo prowadzonego eksperymentu i wymaga specjalnej aparatury. Ważną kwestią w reakcjach sprzęgania Sonogashiry z acetylenem jest środowisko, w którym prowadzi się reakcje czyli zastosowany rozpuszczalnik. W literaturze opisano szereg eksperymentów gdzie jako środowisko reakcji stosowano DMF [50,51], THF [49,52], 1,4-dioksan [53], benzen [54] lub acetonitryl [40,41,55]. W większości są to rozpuszczalniki toksyczne, a w przypadku DMF-u pojawia się również pewna trudność z usunięciem tego typu rozpuszczalnika z mieszaniny poreakcyjnej. Jednakże szczególnie ważną kwestią jest rozpuszczalność acetyleny, która w wyżej wymienionych rozpuszczalnikach jest umiarkowana.

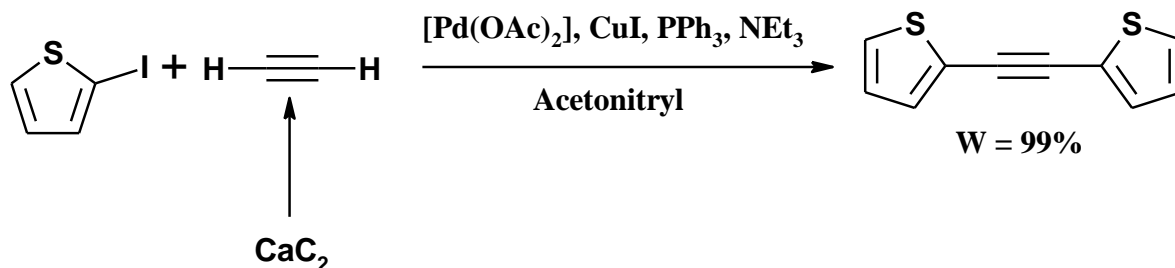


R¹ - alkil, aryl, heteroaryl

X - I, Br

Schemat 3. Reakcja sprzęgania Sonogashiry z etynem (acetylenem)

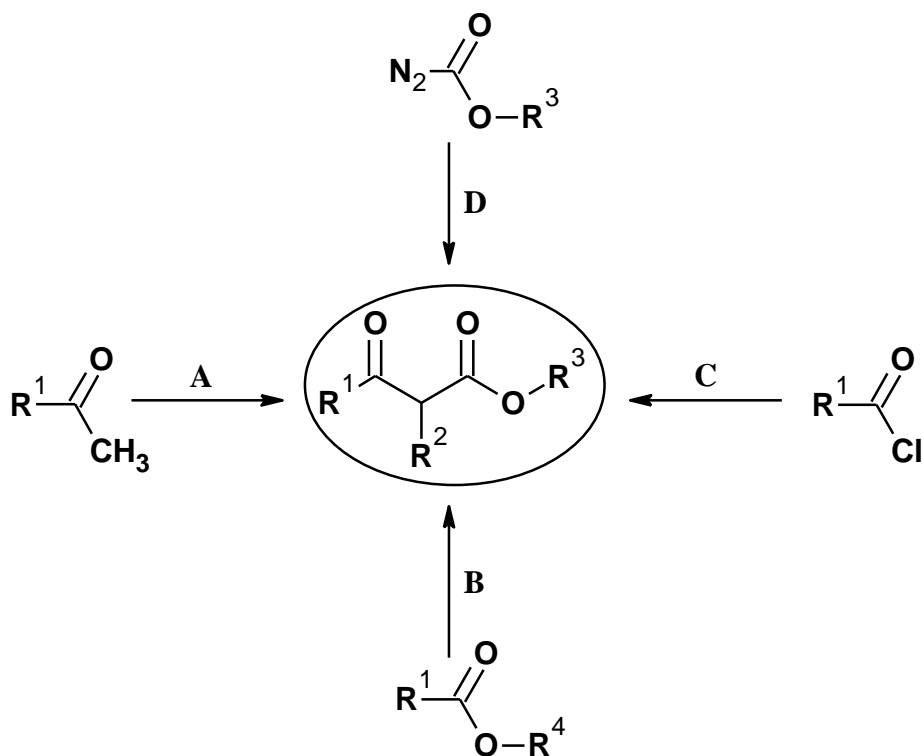
Ciekawym przykładem reakcji sprzęgania Sonogashiry z acetylenem jest procedura otrzymywania 1,2-bis(tiofen-2-ylo)acetyleny zaproponowana przez P. Chuentragoola [55] (Schemat 4). Synteza ta polegała na reakcji 2-jodotiofenu z acetylenem wygenerowanym z karbidu. W roli prekursora katalizatora palladowego autor wykorzystuje octan palladu(II), natomiast jako ko-katalizator stosuje popularny jodek miedzi(I). Ponadto P. Chuentragool zaleca zastosowanie dodatku trifenylofosfiny. W przypadku zasady z powodzeniem użyta zostaje trietyloamina. Reakcja sprzęgania przebiega w temperaturze pokojowej, w atmosferze gazu obojętnego (azotu), w czasie około 24 godzin. Co ciekawe, autor wskazuje, iż po zastosowaniu sączenia mieszaniny poreakcyjnej, a także chromatografii kolumnowej, otrzymuje 1,2-bis(tiofen-2-ylo)acetylen z wydajnością 99%. Tak wysoka wydajność w przypadku reakcji sprzęgania Sonogashiry jest bardzo rzadko spotykana. Zdecydowaną wadą przedstawianej reakcji jest bardzo mała skala syntezy. Jej powiększenie może narażać na pewnych trudności, a także powodować niebezpieczeństwo, ponieważ autor proponuje generację acetyleny poprzez dodatek karbidu (acetylenku wapnia) bezpośrednio do mieszaniny reakcyjnej.



Schemat 4. Synteza 1,2-bis(tiofen-2-ylo)acetyleny w reakcji sprzęgania Sonogashiry z acetylenem [55]

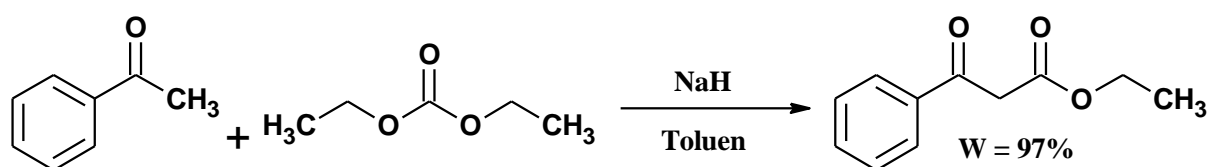
2.2.2. β -ketoestry – interesujące układy w syntezie organicznej

β -ketoestry wykorzystywane są głównie jako rozpuszczalniki lub substraty do wielu typów reakcji w syntezie organicznej [56-67]. W literaturze opisano szereg metod otrzymywania β -ketoestrów. Największą popularnością cieszą się procedury syntetyczne wykorzystujące tanie substraty, a także charakteryzujące się łagodnymi warunkami reakcji, jak również prostymi metodami oczyszczania otrzymywanych związków. Najpopularniejsze metody syntezy β -ketoestrów przedstawiono poglądowo na schemacie 5, a także opisano poniżej.



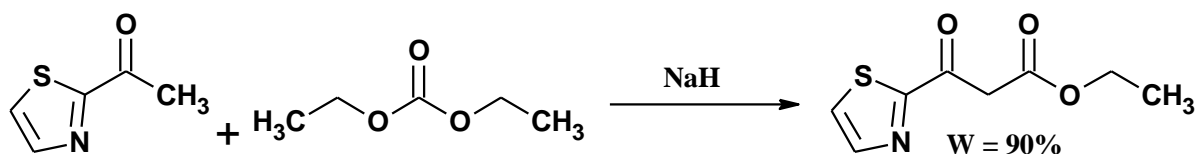
Schemat 5. Wybrane metody syntezy β -ketoestrów cieszące się w literaturze popularnością.

Metodą cieszącą się największym zainteresowaniem w literaturze, w przypadku syntezy β -ketoestrów jest reakcja alkilowych, arylowych lub heteroarylowych ketonów z węglanem - najczęściej dialkilu (np. węglanem dietylu), w obecności wodoru sodu (Schemat 5 – A) [68-72]. Wspomniany wodorek sodu (NaH) wymaga zachowania dużej ostrożności w trakcie realizacji syntezy, jednakże zdecydowaną zaletą procedur (otrzymywania β -ketoestrów) wykorzystujących wodorek sodu są wysokie wydajności reakcji [68]. Na przykład M. J. Sandridge zaproponował syntezę benzoilooctanu etylu, w reakcji acetofenonu z węglanem dietylu, w obecności wodoru sodu we wrzącym toluenie, która przebiegała z wydajnością 97% (Schemat 6). Zaletą tej procedury był bardzo krótki czas reakcji (około godziny), duża skala prowadzonej syntezy, a także wspomniana wysoka wydajność.



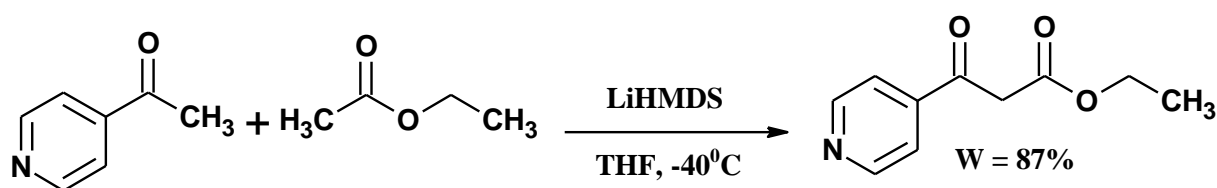
Schemat 6. Synteza benzoilooctanu etylu w reakcji acetofenonu z węglanem dietylu zaproponowana przez M. J. Sandridge [68]

Z kolei J. Hu przedstawił procedurę otrzymywania 3-okso-3-(tiazol-2-ylo)propanianu etylu, w reakcji 2-acetylotiazolu z węglanem dietylu, również w obecności wodoru sodu [69] (Schemat 7). Syntezę prowadzono w łagodniejszych warunkach (w porównaniu do propozycji otrzymywania benzoilooctanu etylu przez M. J. Sandridge [68]), mieszając mieszaninę reakcyjną przez godzinę w temperaturze pokojowej, a następnie dwie godziny w temperaturze 90°C , wydłużając tym samym czas reakcji do trzech godzin. Co ciekawe, reakcja była prowadzona bez użycia rozpuszczalnika. Sumarycznie J. Hu po zastosowaniu standardowych metod oczyszczania dla β -ketoestrów (ekstrakcja mieszaniny poreakcyjnej, a w kolejnym kroku chromatografia kolumnowa) otrzymał 3-okso-3-(tiazol-2-ylo)propanian etylu z wydajnością 90%.



Schemat 7. Synteza 3-okso-3-(tiazol-2-ylo)propanianu etylu przedstawiona przez J. Hu [69]

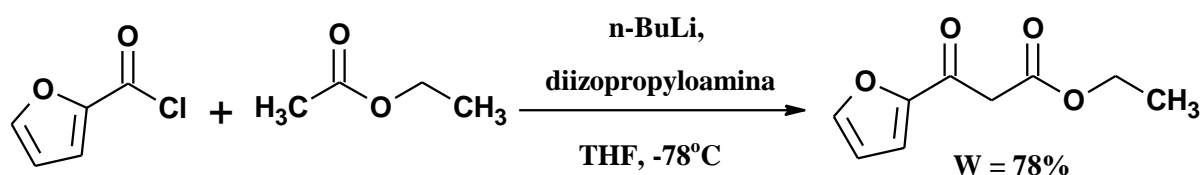
Mniej popularną metodą syntezy β -ketoestrów, aczkolwiek często wykorzystywaną w aspekcie otrzymywania β -ketoestrów z podstawnikami heteroaromatycznymi jest kondensacja Claisena, polegająca na reakcji alkilowych, arylowych lub heteroarylowych estrów z estrami alkilowymi (najczęściej octanem etylu), w obecności zasady (np. LiHMDS – bis(trimetylosililo)amidku litu, LDA – diizopropylamidku litu lub NaH – wodoru sodu) (Schemat 5 – B) [73-75]. Kondensacja Claisena umożliwia otrzymanie wielu β -ketoestrów (z wysokimi wydajnościami), których nie można otrzymać innymi metodami. Jednakże często zsyntezowane β -ketoestry są zanieczyszczone trudnymi do usunięcia produktami ubocznymi kondensacji, co nastręcza trudności w oczyszczaniu otrzymanych związków. W 2012 roku R. Venkat Ragavan zaproponował bardzo wydajną procedurę otrzymywania szeregu β -ketoestrów z podstawnikami heteroaromatycznymi, w oparciu o kondensację Claisena (Schemat 8) [73]. Metoda ta polegała na reakcji estru zawierającego podstawnik heteroaromatyczny z octanem etylu, w obecności LiHMDS. W roli rozpuszczalnika autor wykorzystał THF.



Schemat 8. Przykładowa synteza 3-okso-3-(4-pirydylo)propanianu etylu zaproponowana przez R. Venkat Ragavana [73]

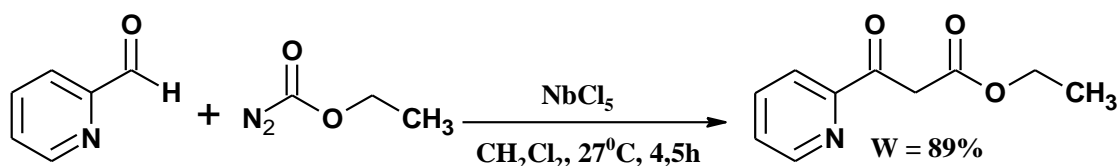
W literaturze można również znaleźć doniesienia dotyczące syntezy β -ketoestrów w reakcji alkilowego, arylowego lub heteroarylowego chlorku kwasowego z estrem (najczęściej podstawionym grupami alkilowym – np. octanem etylu) (Schemat 5 – C) [76-80]. Reakcje tego typu (podobnie jak w przypadku kondensacji Claisena) zachodzą z powodzeniem w obecności zasady (np. LDA – diizopropylamidku litu). Pewną wadą przedstawianej metody (syntezy β -ketoestrów) jest bardzo niska temperatura prowadzenia reakcji, sięgająca w wielu przypadkach opisanych w literaturze do -78°C . Przykładowo Y. Sridhar opisał procedurę syntezy 3-okso-3-(furan-2-yl)propanianu etylu, w reakcji chlorku 2-furoilu z octanem etylu prowadzonej we wspomnianej temperaturze (-78°C) (Schemat 9) [79]. Autor proponuje aby rozpocząć syntezę β -ketoestru od dodania roztworu n-BuLi do diizopropylaminy rozpuszczonej w THF. Roztwór n-BuLi dodawany jest w temperaturze -78°C , w atmosferze gazu obojętnego (argonu). Następnie, po upływie godziny, do mieszaniny reakcyjnej

wprowadzony zostaje bezwodny octan etylu, również w THF. Po kolejnej godzinie zostaje dodany chlorek 2-furoilu, podobnie w postaci roztworu w tetrahydrofuranie. Całość syntezy prowadzona jest jak już wcześniej wspomniano w temperaturze -78°C , w atmosferze argonu. Finalnie Y. Sridhar po zastosowaniu ekstrakcji i chromatografii kolumnowej otrzymuje oczekiwany 3-okso-3-(furan-2-ylo)propanian etylu z wydajnością 78%. Utrzymywanie temperatury -78°C podczas prowadzenia reakcji wymaga zastosowania specjalnej aparatury, bądź suchego lodu, co generuje koszty, a także często limituje skalę prowadzonej syntezy.



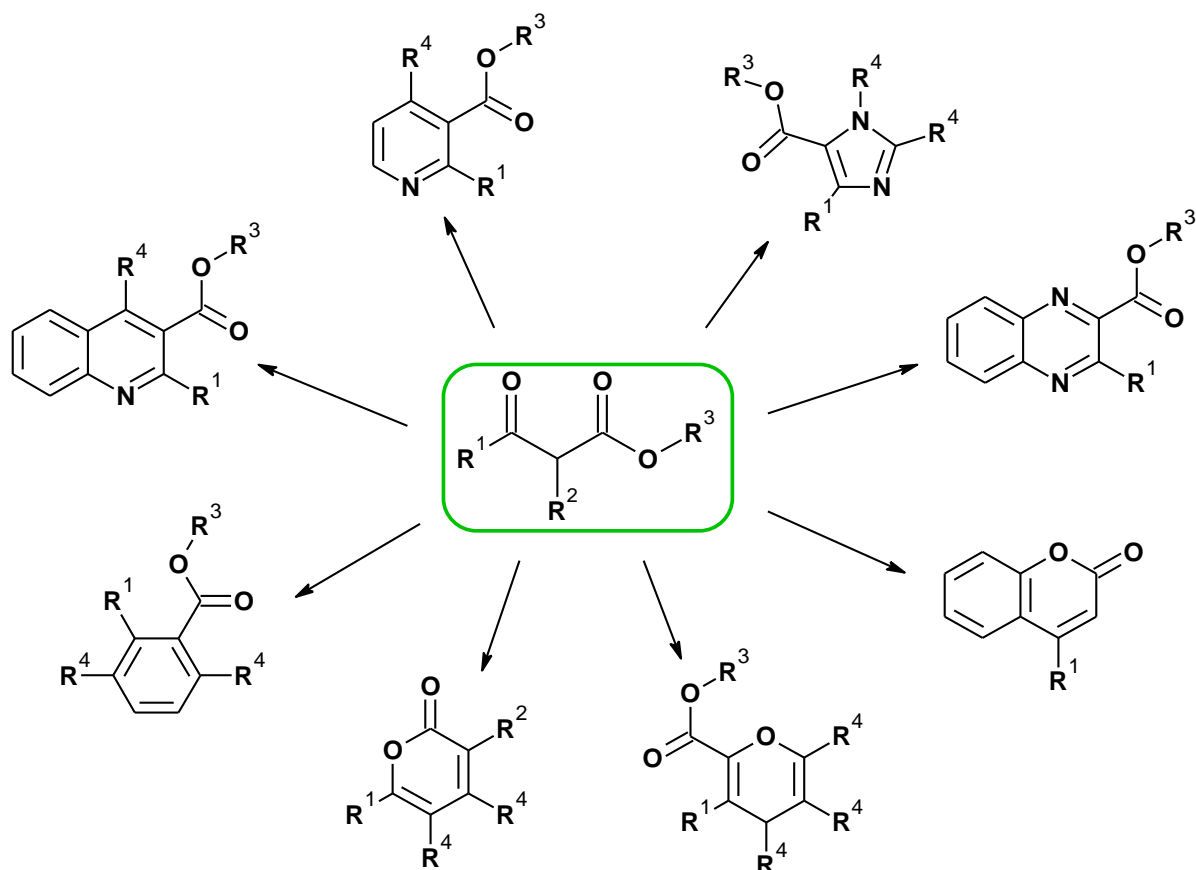
Schemat 9. Synteza 3-okso-3-(furan-2-ylo)propanianu etylu opisana przez Y. Sridhara [79].

Wartą uwagi metodą syntezy β -ketoestrów, która w literaturze cieszy się coraz większą popularnością jest reakcja alkilowych, arylowych lub heteroarylowych aldehydów z diazoctanem alkilu (najczęściej diazoctanem etylu), katalizowana chlorkami metali - na przykład chlorkiem niobu(V) [81] lub chlorkiem cyny(II) [82] (Schemat 5 – D). Bardzo interesujący wariant tej metody przedstawia w literaturze J. S. Yadav [81]. Opisuje on syntezę wielu β -ketoestrów z podstawnikami aromatycznymi lub heteroaromatycznymi, w reakcji aldehydów z diazoctanem etylu (Schemat 10). Jako katalizator wykorzystuje wspomniany wcześniej NbCl_5 . Reakcje prowadzi w temperaturze 27°C , w dichlorometanie, czas reakcji waha się od 3 do 5 godzin w zależności od reaktywności aldehydu. Sumarycznie po zastosowaniu ekstrakcji i chromatografii kolumnowej autor otrzymuje szereg β -ketoestrów z wydajnością w przedziale od 75% do 92%. Zaletą przedstawianej metody są bardzo łagodne warunki syntezy β -ketoestrów, a także szeroki wybór dostępnych handlowo alkilowych, arylowych lub heteroarylowych aldehydów.



Schemat 10. Przykładowa synteza 3-okso-3-(2-pirydylo)propanianu etylu zaproponowana przez J. S. Yadava [81]

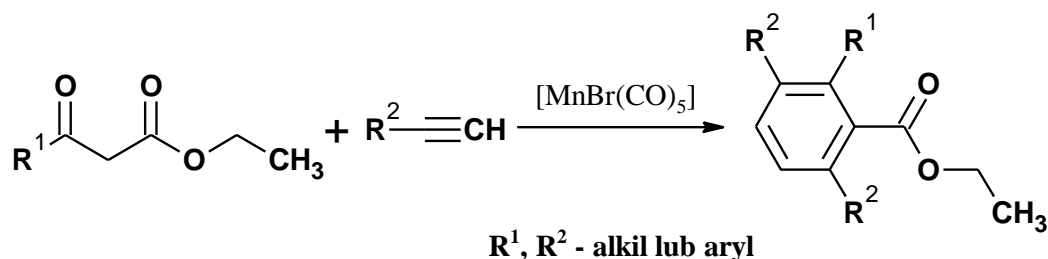
Warto podkreślić, iż metody syntezy β -ketoestrów są nadal intensywnie badane i aktualizowane. Trudno wymienić nawet część publikacji naukowy dotyczących syntezy lub zastosowania omawianych związków w szczególności w roli substratów do dalszych reakcji. Fakt ten świadczy o ogromnym zainteresowaniu β -ketoestrami. Analizując literaturę pod kątem możliwości wykorzystania wspomnianych związków jako substratów z powodzeniem możemy znaleźć doniesienia informujące o zastosowaniu β -ketoestrów do otrzymywania między innymi takich związków jak pochodne (Schemat 11): chinoliny [56], pirydyny [57], imidazolu [58], chinoksaliny [59,60], kumaryny [61,62], piranów [63], 2-piranonów [64,65], a nawet benzenu [66,67]. Szczególnie interesujące są jak dotąd opisane w niewielkim stopniu reakcje β -ketoestrów, które prowadzą do syntezy wielopodstawionych pochodnych benzenu i 2-piranonu. Pochodne tego typu otrzymane w reakcjach odpowiednio dobranych substratów, mogą wykazywać interesujące właściwości elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne, w aspekcie polimerów przewodzących, co zostanie szczegółowo omówione w dalszej części pracy.



Schemat 11. Przegląd wybranych związków syntezowanych z β -ketoestrów

2.2.3. Cykloaddycja [2+2+2] terminalnych alkinów do β -ketoestrów

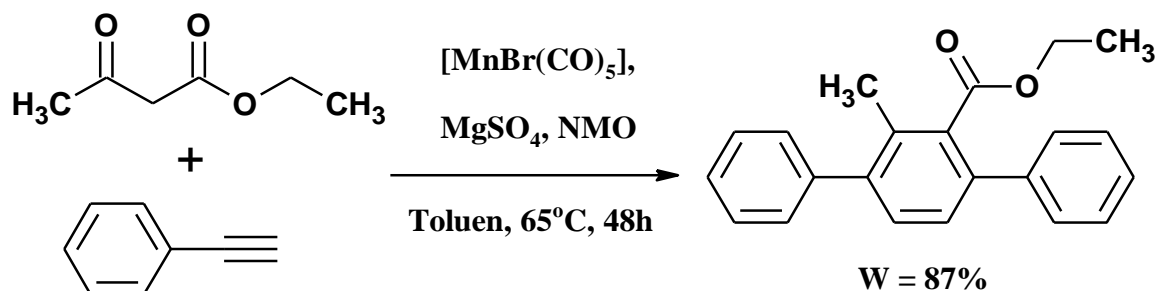
Reakcja cykloaddycji [2+2+2] terminalnych alkinów do β -ketoestrów po raz pierwszy została opisana w literaturze w 2008 roku [66,83,84], jako nowa metoda otrzymywania tetrapodstawionych pochodnych benzenu (Schemat 12).



Schemat 12. Reakcja cykloaddycji [2+2+2] terminalnych alkinów do β -ketoestrów.

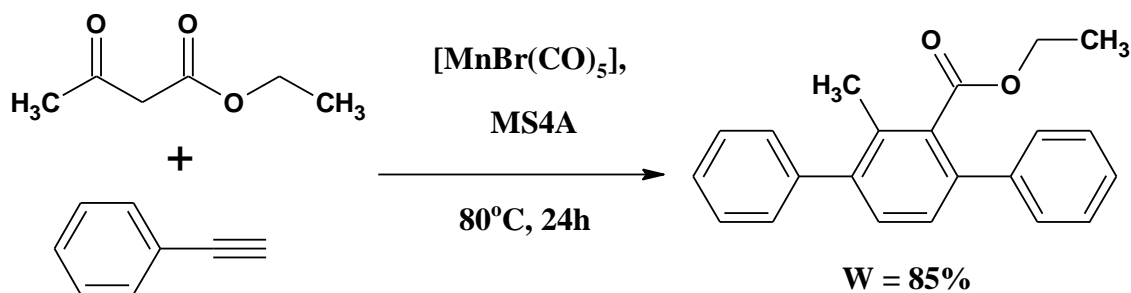
Wyżej wymieniona reakcja polega na cykloaddycji terminalnych alkinów do β -ketoestru katalizowanej przez stosunkowo tani i łatwo dostępny związek kompleksowy manganu $[MnBr(CO)_5]$. W literaturze opisano testy katalityczne z innymi związkami kompleksowymi takimi jak: $[Mo(CO)_6]$, $[W(CO)_6]$, $[ReBr(CO)_5]$, $[FeI_2(CO)_4]$, $[RuCl_2(CO)_3]_2$, $[Co_2(CO)_8]$, $[Rh(acac)(CO)_2]$, i $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$, jednakże nie wykazywały one zadowalającej aktywności katalitycznej [83]. Warto podkreślić, iż reakcja cykloaddycji przebiega w łagodnych warunkach (najczęściej w zakresie 65-85°C) a ponadto nie wymaga użycia atmosfery gazu obojętnego. W roli środka wiążącego tworzący się etanol, stosowane są najczęściej sproszkowane sita molekularne 4Å [66,67] lub bezwodny, suszony $MgSO_4$ [83].

Ciekawym przykładem reakcji cykloaddycji [2+2+2] alkinów do β -ketoestru jest synteza 2-metylo-3,6-difenylobenzoenu etylu zaproponowana przez H. Tsuji [83]. Autor proponuje otrzymanie wspomnianej pochodnej benzenu w reakcji (cykloaddycji [2+2+2]) fenyloacetyleny z acetylooctanem etylu, prowadzonej w toluenie (Schemat 13). W roli układu katalitycznego wykorzystuje kompleksowy związek manganu $[MnBr(CO)_5]$, z dodatkiem suszonego $MgSO_4$ i NMO (N-tleneku 4-metylomorfoliny). Reakcje prowadzi się w temperaturze 65°C, w czasie 48 godzin. Po tym czasie do mieszaniny reakcyjnej dodaje się kwasu p-toluenosulfonowego, a następnie otrzymaną mieszaninę poreakcyjną sączy. Przesącz zostaje poddany chromatografii kolumnowej, co pozwala na uzyskanie 2-metylo-3,6-difenylobenzoenu etylu z wydajnością 87%.



Schemat 13. Reakcja cykloaddycji [2+2+2] fenyloacetyleny z acetylooctanem etylu według propozycji H. Tsuji [83]

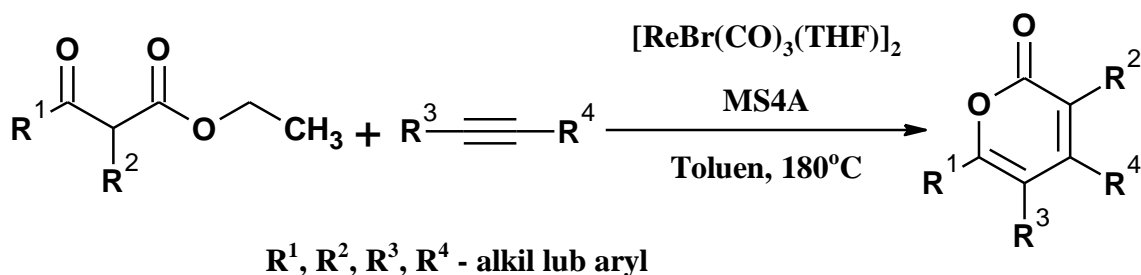
Z kolei Y. Kuninobu również przedstawia (między innymi) syntezę 2-metylo-3,6-difenylobenzoesu etylu, w reakcji cykloaddycji [2+2+2] fenyloacetyleny z acetylooctanem etylu (Schemat 14) [66,67]. Jednakże autor procedury rezygnuje z zastosowania jakiegokolwiek rozpuszczalnika. Jako układ katalityczny wykorzystuje (podobnie jak H. Tsuji) kompleksowy związek manganu $[MnBr(CO)_5]$, stosując dodatek sproszkowanych sit molekularnych 4Å. Czas reakcji ulega skróceniu do 24 godzin, jednocześnie temperatura reakcji wzrasta do $80^\circ C$. Po zakończonej reakcji cykloaddycji do mieszaniny reakcyjnej dodaje się niewielkiej ilości kwasu solnego. Finalnie otrzymany produkt, tj. pochodną benzenu oczyszcza się za pomocą chromatografii kolumnowej, uzyskując ją z wydajnością 85%.



Schemat 14. Reakcja cykloaddycji [2+2+2] fenyloacetyleny z acetylooctanem etylu według Y. Kuninobu [66,67]

2.2.4. Cykloaddycja [2+1+2+1] alkinów do β -ketoestrów

Reakcja cykloaddycji [2+1+2+1] alkinów do β -ketoestrów również została po raz pierwszy opisana w literaturze w 2008 roku [64,65], jako nowa metoda otrzymywania wielopodstawionych pochodnych 2-piranonu (Schemat 15).

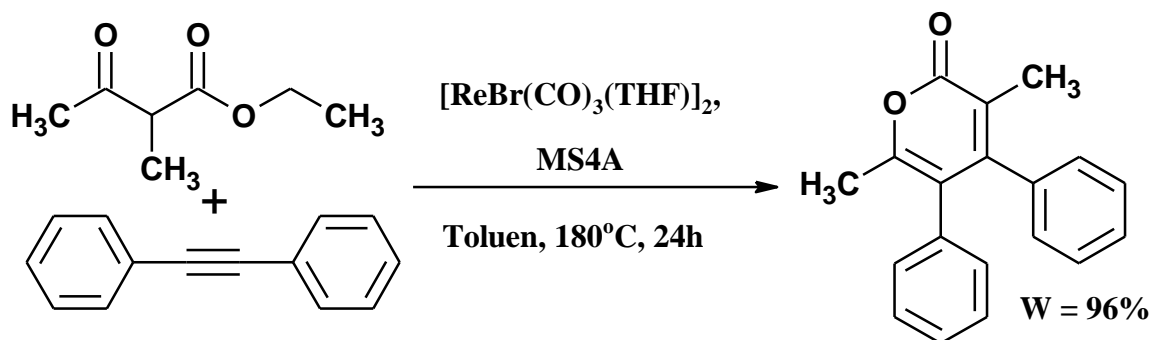


Schemat 15. Reakcja cykloaddycji [2+1+2+1] alkinów do β -ketoestrów.

Najlepszym układem katalitycznym tego typu reakcji cykloaddycji okazał się być $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$ [64,65]. Jednakże w literaturze można znaleźć doniesienia, iż niewielką aktywność katalityczną wykazuje również $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ [85]. W roli środka wiążącego wydzielający się etanol stosowane są z powodzeniem sproszkowane sita molekularne 4Å. Mimo, iż reakcja cykloaddycji [2+1+2+1] przebiega w dość wysokiej temperaturze (180°C), to i tak stanowi interesującą alternatywę dla innych metod syntezy 2-piranonów. W przypadku reakcji cykloaddycji alkinów do związków karbonylowych prowadzących do otrzymania 2-piranonów w literaturze można znaleźć szereg metod syntezy wykorzystujących jako katalizatory kompleksowe związki metali: $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ [86], $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ [87], $[(\text{Cp}^*\text{RhCl}_2)_2]/\text{Ag}_2\text{CO}_3$ [88]. Jednakże synteza 2-piranonów katalizowana kompleksem rutenu $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ wymaga przepuszczenia przez mieszaninę reakcyjną tlenu węgla (20 atm. CO). Natomiast reakcje oparte na $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ wymagają dodatku (40% mol) silnie toksycznej i szkodliwej dla środowiska PMe_3 . Dlatego ciekawą alternatywą dla wymienionych metod syntezy staje się reakcja cykloaddycji [2+1+2+1] alkinów do β -ketoestrów. Szeroki wybór handlowo dostępnych β -ketoestrów, a także duże możliwości funkcjonalizacji tego typu układów umożliwiają uzyskanie szerokiej grupy 2-piranonów. Atutem reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] w porównaniu do innych typów reakcji cykloaddycji, jest wysoka regioselektywność [65,67], możliwość uzyskania szerokiej grupy związków poprzez odpowiedni dobór substratów lub ich funkcjonalizację, a także tolerancja na niektóre grupy funkcyjne, na przykład estrowe, które mogą ulegać dalszym modyfikacjom.

Przykładem reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] może być opisana przez Y. Kuninobu synteza 3,6-dimetylo-4,5-difenylopiran-2-onu, polegająca na cykloaddycji difenyloacetyleny do 2-metyloacetylooctanu etylu, w toluenie (Schemat 16) [65]. W roli prekursora układu katalitycznego autor reakcji wykorzystuje $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$, z dodatkiem sproszkowanych sit molekularnych 4Å. Reakcje prowadzono w temperaturze 180°C, przez 24 godziny. Po tym

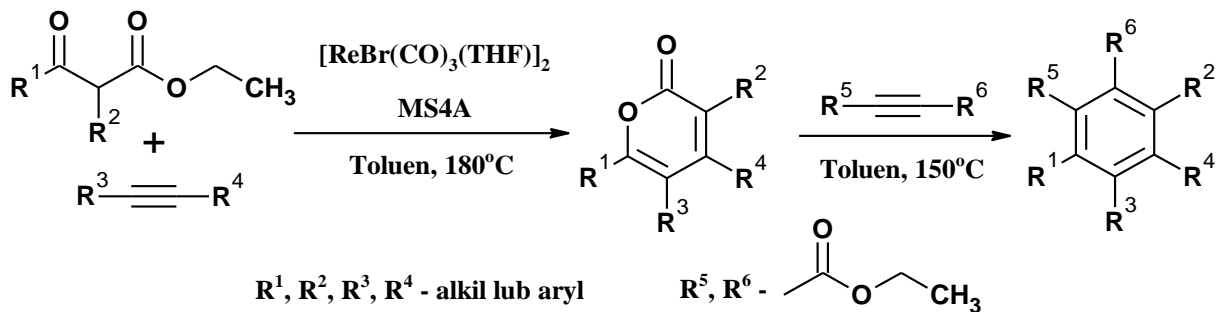
czasie wyodrębnia się z mieszaniny poreakcyjnej (za pomocą chromatografii kolumnowej) otrzymany 3,6-dimetylo-4,5-difenylopiran-2-on, z wydajnością 96%.



Schemat 16. Przykładowa synteza 3,6-dimetylo-4,5-difenylopiran-2-onu zaproponowana przez Y. Kuninobu [65]

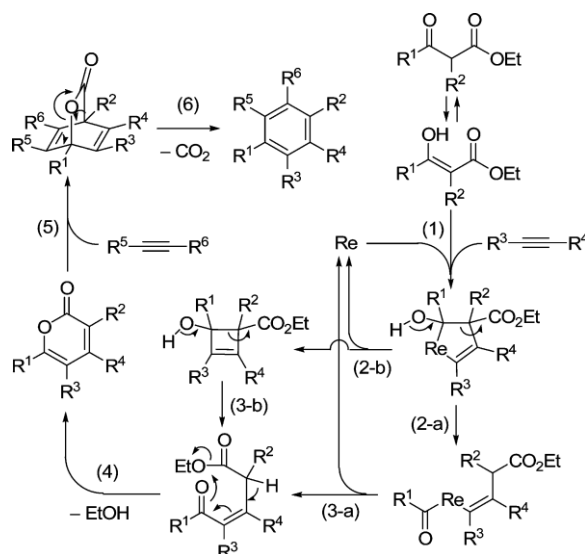
2.2.5. Cykloaddycja [2+1+2+1], połączona z cykloaddycją Dielsa-Aldera [4+2]

Również w 2008 roku [65], a także w 2010 [67], w literaturze pojawiły się doniesienia o możliwości połączenia reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] alkinów do β -ketoestrów z reakcją Dielsa-Aldera [4+2] z drugim alkinem, w jeden cykl reakcyjny (one-pot). Stwarza to możliwość syntezy wielopodstawionych pochodnych benzenu, bez wyodrębniania pochodnych 2-piranonu ze środowiska reakcji, jako produktów pośrednich (Schemat 17).



Schemat 17. Reakcja cykloaddycji [2+1+2+1] połączona z reakcją Dielsa-Aldera [4+2].

Reakcja cykloaddycji Dielsa-Aldera [4+2] pochodnych 2-piranonu i alkinów przebiega termicznie - z ekstruzją CO_2 . W przypadku zastosowania acetylenodikarboksylanu dietylu jako drugiego alkinu, reakcja cykloaddycji [4+2] zachodzi z powodzeniem już w temperaturze 150°C [65,67]. W 2008 roku Y. Kuninobu zaproponował mechanizm reakcji - cykloaddycji [2+1+2+1] połączonej z następczą reakcją Dielsa-Aldera [4+2] [65] (Schemat 18).



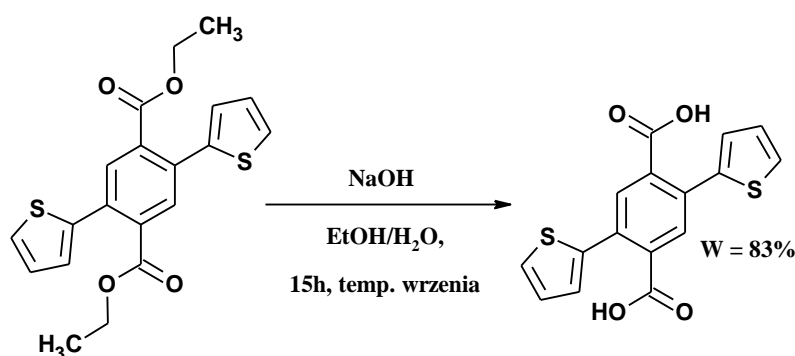
Schemat 18. Mechanizm reakcji - cykloaddycji [2+1+2+1] połączonej z reakcją Dielsa-Aldera [4+2].

2.3. Hydroliza benzoesanów i benzenodikarboksylanów

Hydroliza estrów jest reakcją znaną i intensywnie badaną od wielu lat. W literaturze opisano szereg możliwości reakcji hydrolizy w zależności od budowy związku zawierającego grupę estrową. W najprostszym ujęciu możemy podzielić reakcje hydrolizy grupy estrowej w zależności od warunków w których jest przeprowadzana, a mianowicie na hydrolizę w warunkach zasadowych lub kwaśnych. W przypadku pochodnych benzenu zawierających poza grupami estrowymi podstawniki aromatyczne lub heteroaromatyczne, w literaturze dużo większym zainteresowaniem cieszy się hydroliza w warunkach zasadowych. Najczęściej do reakcji tego typu używa się prostej, taniej zasady takiej jak wodorotlenek litu [89,90], wodorotlenek sodu [91-97] lub wodorotlenek potasu [98-101]. Rozpuszczalnikiem wykorzystywanym do reakcji hydrolizy w obecności zasady jest najczęściej alkohol taki jak metanol [89-102], bądź bardzo popularny etanol [92-95,99-101]. W literaturze można również znaleźć doniesienia o zastosowaniu w roli środowiska reakcji tetrahydrofuranu [90,91,96], 1,4-dioksanu [97,98] oraz glikolu etylenowego [103]. Temperatura prowadzenia reakcji waha się od temperatury pokojowej, aż do (najczęściej stosowanej) temperatury wrzenia rozpuszczalnika, w zależności od rozpuszczalności związku poddawanego hydrolizie. Podobnie jest w przypadku czasu reakcji hydrolizy, która może trwać jedną godzinę lub nawet ponad 48 godzin. Najczęściej reakcja hydrolizy przebiega z powodzeniem w przeciągu maksymalnie jednej doby.

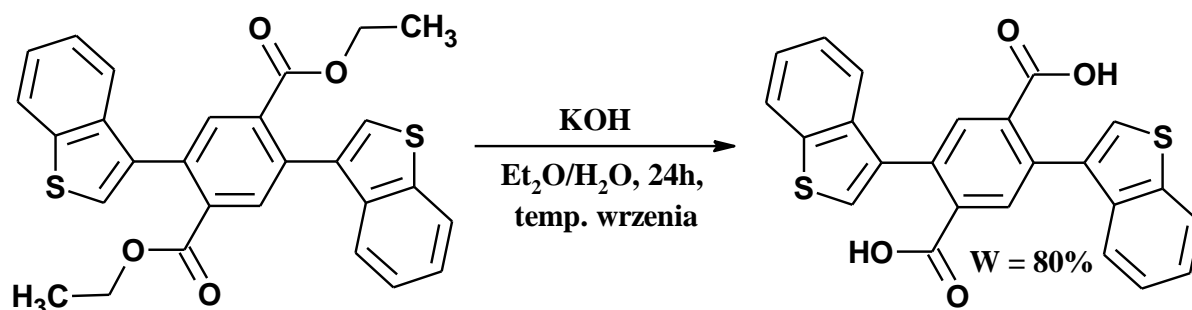
Jednym z ciekawych (ze względu na niniejszą dysertację) przykładów reakcji hydrolizy estrów w przypadku pochodnych benzenu jest reakcja opisana przez W. Zhanga

[94]. Polega ona na hydrolizie tetrapodstawionej pochodnej benzenu (zawierającej dwa ugrupowania estrowe, a także dwa podstawniki tiofen-2-ylowe) za pomocą NaOH w roztworze etanolu i wody. Do substratu rozpuszczonego w alkoholu etylowym dodaje wodorotlenek sodu rozpuszczony w wodzie (stosunek alkoholu do wody wynosi około 7:1) a następnie tak powstałą mieszaninę reakcyjną ogrzewa się w temperaturze wrzenia przez 15 godzin. Następnie odparowuje etanol, a do pozostałości dodaje się wodnego roztworu kwasu solnego. Powoduje to wytracenie produktu, który po przemyciu wodą i próżniowym suszeniu zostaje otrzymany przez autora procedury z wydajnością 83% (Schemat 19).



Schemat 19. Reakcja hydrolizy grup estrowych zaproponowana przez W. Zhanga [94]

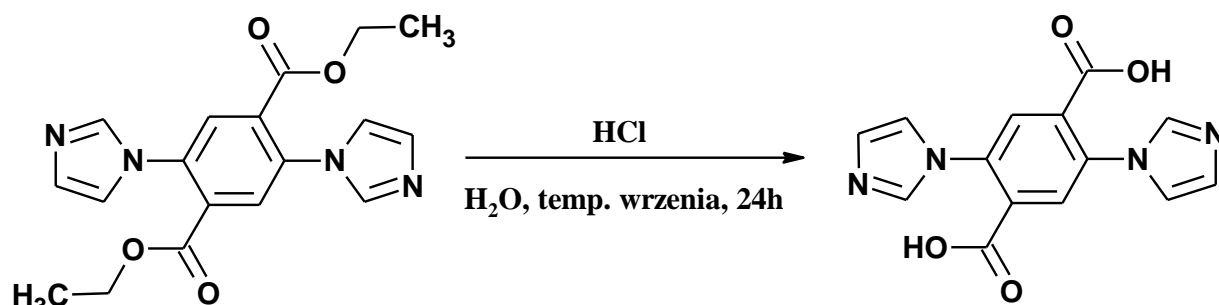
Innym również interesującym (ze względu na potrzeby niniejszej dysertacji) przykładem opisanym w literaturze jest hydroliza pochodnej benzenu przedstawiona przez B. S. Younga [100]. Autor procedury proponuje przeprowadzenie reakcji w mieszaninie etanolu i wody (w stosunku 4:1), wykorzystując w roli zasady wodorotlenek potasu. Hydrolizę prowadzi się w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika (mieszaniny etanolu i wody), w czasie 24 godzin. Następnie odparowuje się alkohol etylowy, a pozostałość zadaje wodnym roztworem kwasu solnego. Osad zhydrolizowanego produktu sączy się, przemycza wodą, a finalnie suszy otrzymując zaplanowany związek z wydajnością 80% (Schemat 20).



Schemat 20. Hydroliza grup estrowych przedstawiona przez B. S. Younga [100]

W literaturze można również znaleźć rzadkie doniesienia dotyczące reakcji hydrolizy pochodnych kwasu benzenokarboksylowego w środowisku kwaśnym. X-T. Zhang

przeprowadza hydrolizę pochodnej kwasu 1,4-benzenodikarboksylowego za pomocą stężonego kwasu solnego w środowisku wodnym (Schemat 21) [104]. Mieszaninę reakcyjną powstałą ze zmieszania związku poddawanego hydrolizie, stężonego kwasu solnego i wody, ogrzewa się w temperaturze wrzenia, przez całą noc a następnie powstały osad produktu zostaje przesączony i przekrystalizowany z dimetyloformamidu. Co ciekawe, X-T. Zhang w publikacji naukowej nie podaje wydajności reakcji zaproponowanej przez siebie procedury hydrolizy [104].



Schemat 21. Reakcja hydroliza w środowisku kwaśnym przedstawiona przez X-T. Zhanga [104]

3. Część badawcza (Badania własne)

3.1. Wstęp

W niniejszym rozdziale mojej pracy doktorskiej zatytułowanej: „*Reakcje cykloaddycji alkinów do β -ketoestrów – nowe możliwości w syntezie prekursorów polimerów przewodzących*” przedstawiłem otrzymane wyniki badań dotyczące syntezy oraz badania wybranych właściwości elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych wielopodstawionych pochodnych benzenu, a także 2-piranonu. Ponadto wyniki badań elektrochemicznych poszerzyłem o obliczenia DFT, w celu lepszego zrozumienia zależności pomiędzy budową zsyntezowanych pochodnych, a ich właściwościami elektrochemicznymi.

W pierwszym podrozdziale omówiłem metody syntezy wybranych alkinów (5-etynylo-2,2'-bitiofenu, 3-etynylo-N-etylokarbazolu, a także 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetyleny), pełniących rolę substratów w reakcjach cykloaddycji do β -ketoestrów. Drugi podrozdział poświęciłem metodzie otrzymywania wybranych β -ketoestrów zawierających podstawniki heteroaromatyczne (takie jak np.: tiofen-2-yl, furan-2-yl i N-metylopirol-2-il). β -Ketoestry tego typu pełniły również rolę substratów dla reakcji cykloaddycji. W kolejnych podrozdziałach przedstawiłem wyniki badań dotyczących syntezy związków finalnych (otrzymanych w reakcjach cykloaddycji alkinów do β -ketoestrów). A mianowicie w podrozdziale trzecim omówiłem syntezę tetrapodstawionych pochodnych benzenu w reakcjach cykloaddycji [2+2+2]. Podrozdział czwarty poświęciłem otrzymywaniu tri- i tetrapodstawionych pochodnych 2-piranonu w reakcjach cykloaddycji [2+1+2+1]. Natomiast w piątym podrozdziale przedstawiłem syntezę penta- i heksapodstawionych pochodnych benzenu uzyskanych przeze mnie w reakcjach cykloaddycji [2+1+2+1], połączonych z następczą cykloaddycją Dielsa-Aldera [4+2]. Ponadto podrozdziały te (trzeci, czwarty i piąty) wzbogaciłem o szczegółowe wyniki badań elektrochemicznych otrzymanych metodą woltamperometrii cyklicznej CV oraz różnicowej, pulsowej woltamperometrii DPV, a także o próby polimeryzacji wybranych związków. Wyniki badań elektrochemicznych poszerzyłem o obliczenia DFT, co również przedstawiłem we wspomnianych wcześniej podrozdziałach. W ostatnim podrozdziale omówiłem zagadnienie hydrolizy grupy estrowej, w przypadku otrzymanych przeze mnie wielopodstawionych pochodnych benzenu, zawierających w swej strukturze ugrupowania estrowe. Podrozdział ten podobnie - jak wcześniejsze podrozdziały - poszerzyłem o wyniki badań elektrochemicznych, jak również obliczenia DFT.

3.2. Synteza wybranych alkinów w reakcjach sprzęgania Sonogashiry

Poniższy podrozdział pracy poświęciłem syntezie alkinów będących substratami (blokami budulcowymi) umożliwiającymi otrzymanie zaplanowanych w pracy finalnych pochodnych. W pierwszej kolejności przedstawiłem metody otrzymywania terminalnych alkinów, a dokładnie: trójetapową syntezę 5-etynylo-2,2'-bitiofenu oraz czteroetapową syntezę 3-etynylo-N-etylokarbazolu. Wyżej wymienione terminalne alkiny zostały wykorzystane w reakcjach cykloaddycji $[2+2+2]$, umożliwiających otrzymanie tetrapodstawionych pochodnych benzenu (podrozdział 3.4). W dalszej części przedstawiłem sposób otrzymywania 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetyleny, który został wykorzystany w reakcjach cykloaddycji $[2+1+2+1]$, prowadzących do syntezy wielopodstawionych pochodnych 2-piranonu, jak również benzenu (podrozdziały 3.5 i 3.6).

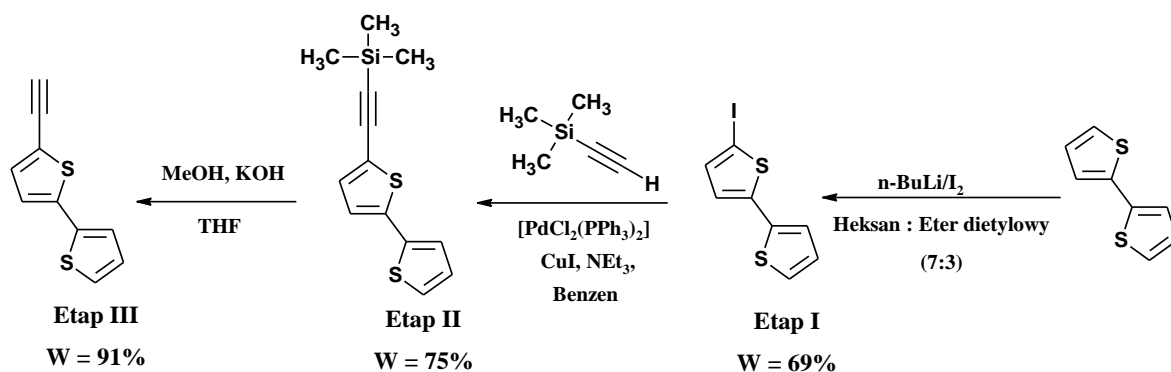
Trójetapowa synteza 5-etynylo-2,2'-bitiofenu

Pracę eksperymentalną w ramach niniejszej rozprawy doktorskiej rozpocząłem od trójetapowej syntezy 5-etynylo-2,2'-bitiofenu (Schemat 22). Alkin ten stanowił podstawowy i niezbędny substrat do realizacji projektu naukowego pod tytułem: „Etynylobitiofen: uniwersalny reagent do syntezy nowych układów karbo- i heterocyklicznych, nowych kompleksów metali, oraz nowych poltiofenów o oczekiwanych właściwościach” (NCN, Nr grantu: 2011/01/B/ST5/06309), którego byłem wykonwcą.

Poniżej przedstawiłem poszczególne etapy syntezy, które przeprowadziłem w celu otrzymania 5-etynylo-2,2'-bitiofenu. W pierwszym etapie poddałem handlowo dostępny 2,2'-bitiofen reakcji z n-BuLi, w celu wygenerowania w środowisku reakcji 5-litio-2,2'-bitiofenu, a następnie dodałem do mieszaniny reakcyjnej jodu cząsteczkowego, co umożliwiło mi otrzymanie 5-jodo-2,2'-bitiofenu (Schemat 22 – etap I). Jako środowisko reakcji zastosowałem mieszaninę rozpuszczalników - heksanu i eteru dietylowego (w stosunku 7:3), dzięki czemu z powodzeniem przeprowadziłem wspomnianą wcześniej reakcję litiowania w temperaturze 0°C. Powstawanie 5,5'-dilito-2,2'-bitiofenu ograniczyłem poprzez dodawanie roztworu n-BuLi do mieszaniny reakcyjnej kroplami, w odpowiednim czasie (od 30 do 55 minut, w zależności od skali syntezy). Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodawałem jodu i pozostawiłem do oczyszczenia. Otrzymany 5-jodo-2,2'-bitiofen oczyściłem za pomocą chromatografii kolumnowej (stosując silikażel jako fazę stałą, natomiast heksan jako eluent), uzyskując produkt w postaci żółtego oleju z wydajnością 69%. Dodatkowo, zastosowanie chromatografii kolumnowej pozwoliło mi na ograniczenie obecności produktu ubocznego,

jakim jest 5,5'-dijodo-2,2'-bitiofen do poniżej 1%. Otrzymany 5-jodo-2,2'-bitiofen w postaci preparatu zawierającego do 20% nieprzereagowanego 2,2'-bitiofenu wykorzystałem następnie w drugim etapie, do reakcji sprzęgania Sonogashiry z trimetylosililoacetylenem (Schemat 22 – etap II). Wspomniany wcześniej nieprzereagowany 2,2'-bitiofen jest inertny w dalszych reakcjach i praktycznie nie ma wpływu na ich wynik (tzn. wydajność i selektywność reakcji). W roli prekursora katalizatora do reakcji sprzęgania wykorzystałem kompleks palladu(II) $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, natomiast jako ko-katalizator zastosowałem jodek miedzi(I), jako aminę wykorzystałem trietyloaminę. Zsyntezowany 5-(2-trimetylosililoetynylo)-2,2'-bitiofen również oczyściłem za pomocą chromatografii kolumnowej (stosując silikażel jako fazę stałą, natomiast heksan jako eluent), otrzymując go w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 75%. W ostatnim, trzecim etapie przeprowadziłem odbezpieczanie grupy trimetylosililowej. (Schemat 22 – etap III). Reakcję zrealizowałem w mieszaninie tetrahydrofuranu i metanolu, stosując KOH jako zasadę. Po zakończeniu reakcji, użyte rozpuszczalniki odparowałem z mieszaniny poreakcyjnej za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Natomiast zanieczyszczenia powstałe z hydrolizy grupy trimetylosililowej usunąłem za pomocą ekstrakcji w układzie chloroform/woda. Zaplanowany 5-etynylo-2,2'-bitiofen otrzymałem w postaci brązowego oleju (Zdjęcie 1) z wydajnością 91% dla tego etapu. Sumaryczna wydajność trójetapowej syntezy 5-etynylo-2,2'-bitiofenu wynosi 47%.

Jak już wcześniej wspomniałem 5-etynylo-2,2'-bitiofen posłużył następnie jako niezwykle atrakcyjny blok budulcowy umożliwiający syntezę (w reakcjach cykloaddykcji $[2+2+2]$) tetrapodstawionych pochodnych benzenu, zawierających dwa podstawniki 2,2'-bitiofen-5-yłowe w pozycjach para względem siebie. Szczegółowe wyniki badań dotyczących opracowania metody syntezy 5-etynylo-2,2'-bitiofenu zostały również opisane w artykule (którego jestem współautorem) opublikowanym w czasopiśmie *Synthetic Metals* [105].



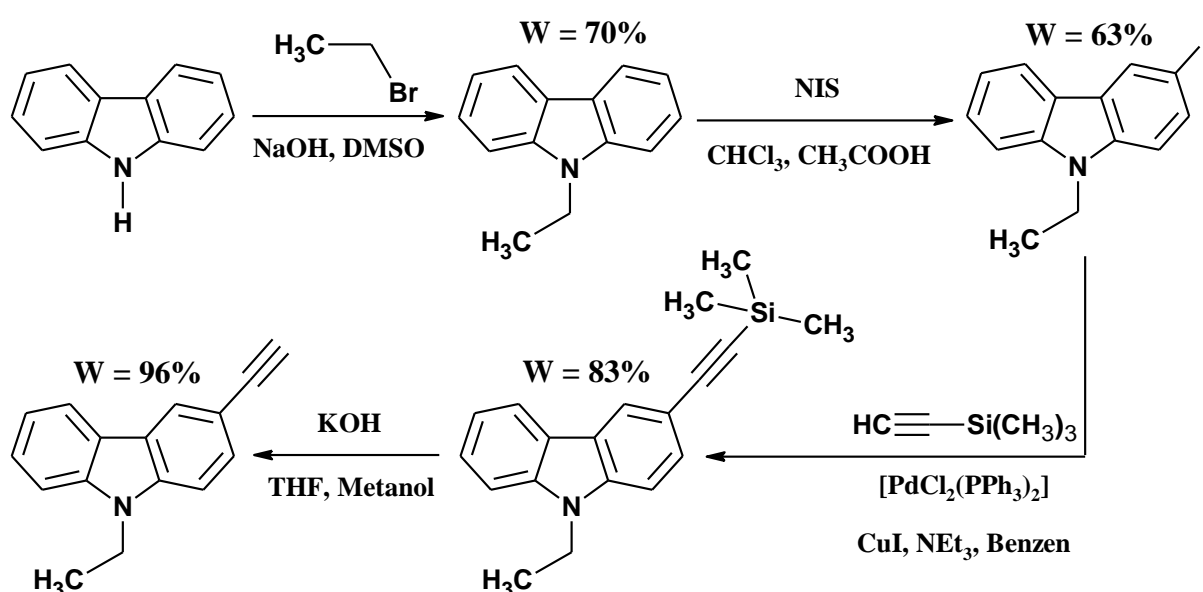
Schemat 22. Trójetapowa synteza 5-etynylo-2,2'-bitiofenu



Zdjęcie 1. 5-etynylo-2,2'-bitiofen w postaci brązowego oleju

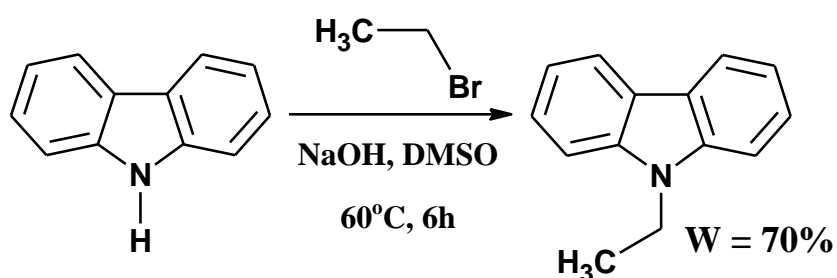
Czteroetapowa synteza 3-etynylo-N-etylokarbazolu

W kolejnym etapie mojej pracy opracowałem metodę otrzymywania 3-etynylo-N-etylokarbazolu na drodze czteroetapowej syntezy polegającej na: alkilowaniu handlowo dostępnego karbazolu za pomocą bromku etylu (etap I), następnie jodowaniu otrzymanego wcześniej N-etylokarbazolu za pomocą NIS-u (etap II), kolejno na sprzęganiu Sonogashiry zsyntezowanego 3-jodo-N-etylokarbazolu z trimetylosililoacetylenem (etap III), a finalnie na odbezpieczeniu grupy trimetylosililowej w warunkach zasadowych (etap IV), podobnie jak w przypadku 5-etynylo-2,2'-bitiofenu. Szczegółowy przebieg czteroetapowej syntezy 3-etynylo-N-etylokarbazolu wraz z wydajnościami przedstawiłem na schemacie 23, a także opisałem szczegółowo poniżej.

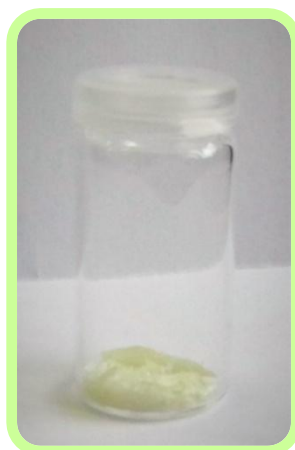


Schemat 23. Czteroetapowa synteza 3-etynylo-N-etylokarbazolu

Pierwszy etap (w syntezie 3-etynylo-N-etylokarbazolu) czyli alkirowanie karbazolu za pomocą bromku etylu przeprowadziłem w obecności NaOH (Schemat 24), w oparciu o procedurę opisaną w literaturze [106]. Jako środowisko reakcji zastosowałem DMSO co umożliwiło wytrącenie produktu reakcji (N-etylokarbazolu) w postaci osadu, po dodaniu wody do mieszaniny poreakcyjnej. Otrzymany osad odsączyłem, a następnie przemyłem wodą w celu pozbycia się zanieczyszczeń rozpuszczalnych w wodzie; resztki bromku etylu odparowałem susząc preparat na powietrzu. Finalnie, otrzymany N-etylokarbazol poddałem chromatografii kolumnowej w celu oczyszczenia zsyntezowanego produktu z pozostałości nieprzereagowanego karbazolu. Zaplanowany związek otrzymałem w postaci białego ciała stałego z wydajnością 70% (Zdjęcie 2). Przedstawiona powyżej procedura otrzymywania N-etylokarbazolu jest niezwykle atrakcyjna, ponieważ wszystkie wykorzystane substraty są tanie i łatwo dostępne, a skala reakcji może być z powodzeniem powiększana w zależności od potrzeb.



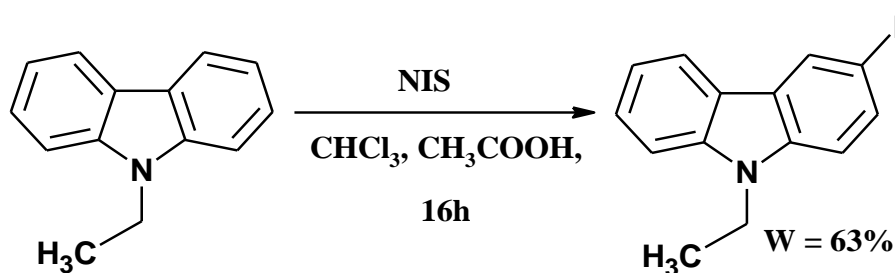
Schemat 24. Alkirowanie karbazolu za pomocą bromku etylu



Zdjęcie 2. N-etylokarbazol w postaci białego ciała stałego

W drugim etapie zsyntezowany N-etylokarbazol wykorzystałem do otrzymania 3-jodo-N-etylokarbazolu, w reakcji z NIS-em, w chloroformie, z dodatkiem kwasu octowego (Schemat 25). Wadą reakcji tego typu jest duży udział produktów ubocznych w postaci pochodnych dipodstawionych. Dlatego NIS dodawałem do mieszaniny reakcyjnej małymi

porcjami, w niewielkich odstępach czasowych (łącznie czas dodawania NIS-u wynosił 30 minut). Pozwoliło to na ograniczenie powstawania 3,6-dijodo-N-etylokarbazolu do poniżej 10%. Po zakończeniu reakcji mieszaninę poreakcyjną poddałem ekstrakcji w układzie chloroform/woda. Frakcje wodne odrzuciłem, co umożliwiło mi pozbycie się resztek kwasu octowego, a także zanieczyszczeń rozpuszczalnych w wodzie. Finalnie, otrzymaną mieszaninę zawierającą nieprzereagowany N-etylokarbazol (niewielkie ilości), 3,6-dijodo-N-etylokarbazol (zawartość poniżej 10%), a także oczekiwany 3-jodo-N-etylokarbazol, poddałem chromatografii kolumnowej otrzymując zaplanowany produkt (w postaci białego ciała stałego – Zdjęcie 3) z wydajnością 63%.



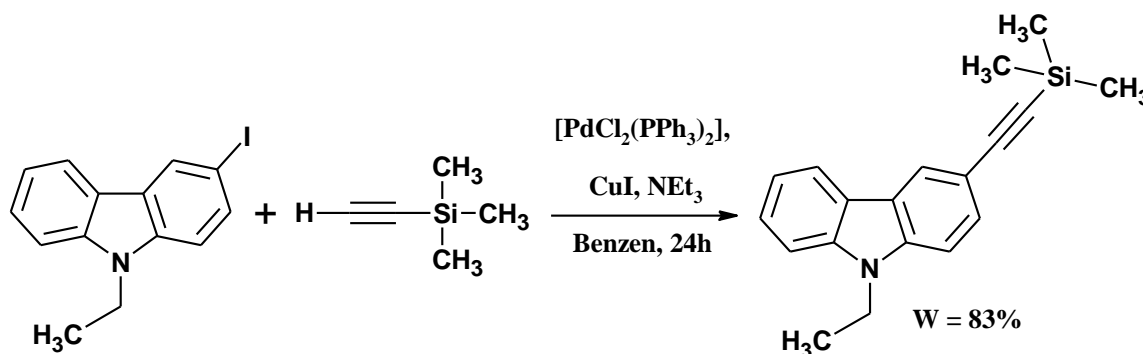
Schemat 25. Jodowanie N-etylokarbazolu za pomocą NIS-u



Zdjęcie 3. 3-jodo-N-etylokarbazol w postaci żółtego ciała stałego

Otrzymany 3-jodo-N-etylokarbazol użyłem następnie do reakcji sprzęgania Sonogashiry z trimetylosililoacetylenem, mając na celu syntezę 3-(2-trimetylosililoetynylo)-N-etylokarbazolu – Etap III (Schemat 26). Analiza literatury pod kątem katalizatorów reakcji sprzęgania Sonogashiry z pochodnymi karbazolu wykazała iż, cieszącym się największą popularnością prekursorem katalizatora palladowego był $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ [107-109]. Jego szczególnymi zaletami w porównaniu do innych prekursorów tego typu jest prosta i tania synteza, jak również duża trwałość. Z kolei w roli ko-katalizatora najczęściej stosowany był jodek miedzi(I) [107-109], natomiast najpopularniejszą zasadą była trietyloamina [107-109].

Ponadto biorąc pod uwagę doświadczenia wynikające z otrzymywania 5-(2-trimetylosililoetynylo)-2,2'-bitofenu, w syntezie 3-(2-trimetylosililoetynylo)-N-etylokarbazolu wykorzystałem wyżej wymienione prekursory układu katalitycznego, a także trietyloaminę. Jako rozpuszczalnik zastosowałem benzen, ponieważ jest łatwiejszy do dokładnego osuszenia i nie zawiera nadtlenków. Polecany przez literaturę THF jest trudniejszy do osuszenia; zawarta w nim woda lub nadtlenki mogą prowadzić do utlenienia CuI, bądź do desililowania. Syntezę prowadziłem w atmosferze argonu ze względu na możliwość dezaktywacji układu katalitycznego przez tlen i wilgoć pochodzącą z powietrza. Ostatecznie otrzymany w reakcji sprzęgania 3-(2-trimetylosililoetynylo)-N-etylokarbazol oczyściłem chromatograficznie (stosując jako fazę stacjonarną silikażel), uzyskując zaplanowany produkt z wydajnością 83% - Zdjęcie 4. Wszystkie odpady i pozostałość (w tym z kolumny chromatograficznej i sączenia) zawierające pallad gromadziłem w celu odzysku palladu, co realizowane jest periodycznie, w miarę potrzeb, w Instytucie Metali Nieżelaznych. Procedura odzysku palladu, której również jestem współautorem została zgłoszona do opatentowania [110].

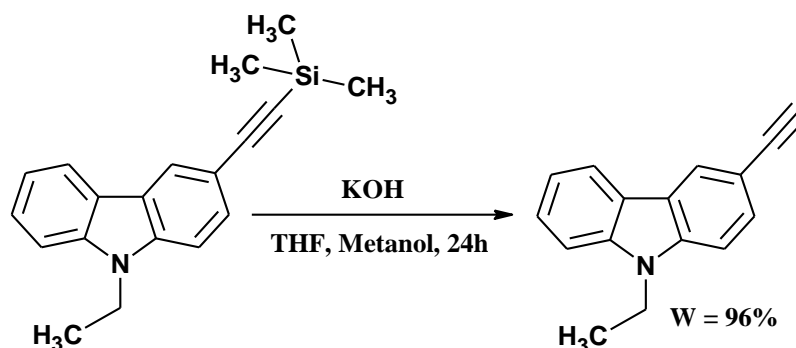


Schemat 26. Sprzęganie Sonogashiry 3-jodo-N-etylokarbazolu z trimetylosililoacetylenem



Zdjęcie 4. 3-(2-trimetylosililoetynylo)-N-etylokarbazol w postaci żółtego ciała stałego

Ostatni, czwarty etap w syntezie 3-etynylo-N-etylokarbazolu polegał na odbezpieczeniu grupy trimetylosililowej w otrzymanym we wcześniejszym etapie 3-(2-trimetylosililoetynylo)-N-etylokarbazolu (Schemat 27). Grupa trimetylosililowa jest niezwykle popularną grupą zabezpieczającą. Co ważne, grupa ta jest wrażliwa na zasadowe środowisko - umożliwia to jej usunięcie. Metodą cieszącą się największą popularnością w literaturze w przypadku trimetylosililoetynylo-pochodnych karbazolu jest usunięcie grupy trimetylosililowej za pomocą K_2CO_3 w metanolu [108-109]. W przypadku 3-(2-trimetylosililoetynylo)-N-etylokarbazolu wykorzystałem mniej popularny, aczkolwiek bardzo skuteczny sposób usunięcia grupy zabezpieczającej poprzez zastosowanie (w zastępstwie węglanu potasu) wodorotlenku potasu. W roli rozpuszczalnika wykorzystałem mieszaninę THF/Metanol ponieważ dodatek THF-u umożliwił uzyskanie homogeniczności. Po zakończeniu reakcji rozpuszczalniki (THF i metanol) odparowałem z mieszaniny poreakcyjnej (za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej), natomiast pozostałość poddałem ekstrakcji w układzie chloroform/woda. Umożliwiło to usunięcie zanieczyszczeń pochodzących z odbezpieczania grupy trimetylosililowej. Zaplanowany 3-etynylo-N-etylokarbazol otrzymałem z wydajnością 96% w postaci brązowego, gęstego oleju – Zdjęcie 5.



Schemat 27. Hydroliza grupy trimetylosililowej w środowisku zasadowym

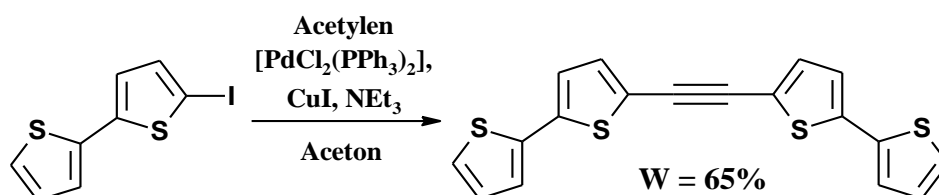


Zdjęcie 5. 3-etynylo-N-etylokarbazol w postaci brązowego gęstego oleju

Synteza 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetylenu

1,2-Bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetylen był niezwykle ważnym dla mnie alkinem, umożliwiającym syntezę (w reakcjach cykloaddycji do β -ketoestrów) wielopodstawionych pochodnych 2-piranonu i benzenu, zawierających dwa podstawniki 2,2'-bitiofen-5-yłowe w pozycjach orto względem siebie – co omówię w dalszych podrozdziałach niniejszej pracy. Ponadto alkin ten stanowił podstawowy i niezbędny substrat do realizacji projektu naukowego pod tytułem: „Etynylobitiofen: uniwersalny reagent do syntezy nowych układów karbo- i heterocyklicznych, nowych kompleksów metali, oraz nowych politiofenów o oczekiwanych właściwościach” (NCN, Nr grantu: 2011/01/B/ST5/06309). Dlatego opracowanie taniej i wydajnej metody otrzymywania tego alkinu było jednym z pierwszych celów zaplanowanych w ramach niniejszej dysertacji. Co ciekawe już sam 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetylen może być monomerem - prekursorem polimerów przewodzących, a jego interesujące właściwości elektrochemiczne, spektroelektrochemiczne, a także próby polimeryzacji zostały opisane w artykule opublikowanym w czasopiśmie *Synthetic Metals*, którego jestem współautorem [105]. Jednakże w ramach tamtej pracy 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetylen otrzymywany był na drodze sprzęgania Sonogashiry 5-etynylo-2,2'-bitiofenu z 5-jodo-2,2'-bitiofenem. Metoda ta była wieloetapowa - wymagała wcześniejszej syntezy 5-etynylo-2,2'-bitiofenu - a przez to zdecydowanie dłuższa i bardziej kosztowna.

Dlatego ciesząc się w literaturze dużą popularnością metodę otrzymywania dipodstawionych alkinów, polegającą na sprzęganiu terminalnego alkinu z odpowiednią jodo-pochodną, zastąpiłem reakcją sprzęgania Sonogashiry odpowiedniej jodo-pochodnej z acetylenem. W przypadku 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetylenu reakcja ta polegała na sprzęganiu 5-jodo-2,2'-bitiofenu z acetylenem (Schemat 28). W roli prekursorów układu katalitycznego, a także zasady wykorzystałem sprawdzone i tanie reagenty, a mianowicie $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ - jako prekursora katalizatora palladowego, jodek miedzi(I) jako ko-katalizator, oraz trietyloaminę w roli zasady.



Schemat 28. Synteza 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetylenu w reakcji sprzęgania Sonogashiry 5-jodo-2,2'-bitiofenu z acetylenem



Zdjęcie 6. 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetylen w postaci żółtego ciała stałego

W odróżnieniu od metod sprzęgania Sonogashiry z acetylenem opisanych w literaturze w roli środowiska reakcji wykorzystałem aceton, który umożliwił zwiększenie rozpuszczalności przepuszczanego przez układ reakcyjny acetyleny. Polecane przez literaturę rozpuszczalniki do tego typu reakcji tj. THF, DMF lub acetonitryl, zwiększają koszty, są toksyczne lub trudniejsze do odparowania z mieszaniny poreakcyjnej. W przypadku acetyleny przepuszczanego przez środowisko reakcji, wykorzystałem acetylen (z butli) o czystości analitycznej, dostępny handlowo. Obecnie jego cena w porównaniu do jego prekursorów, z których acetylen generuje się *in situ* (np. 1,2-bis(trimetylosililo)acetylen - BTMSA), stosowanych do tego typu reakcji sprzęgania jest niewielka (acetylen analityczny typ A - 43,05 zł/kg). Dodatkowo acetylen w postaci gazowej przepuszczałem przez kaskadę reaktorów, co zwiększyło możliwości jego wykorzystania, jak również obniżyło koszty zaplanowanej syntezy 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetyleny. Ponadto acetylen (z butli) wprowadzony do środowiska reakcji zawierał dużo mniej wilgoci mającej negatywny wpływ na układ katalityczny, niż na przykład popularny w literaturze acetylen generowany (w tym *in situ*) z karbidu (CaC_2) [47,48]. Wprowadzanie acetyleny z butli zwiększa również bezpieczeństwo przeprowadzanych reakcji. Pozwala kontrolować jego ilość, zabezpiecza przed skokami stężenia. Finalnie, otrzymany 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetylen oczyściłem za pomocą chromatografii kolumnowej, uzyskując go w postaci żółtego ciała stałego (zdjęcie 6) z wydajnością 65%.

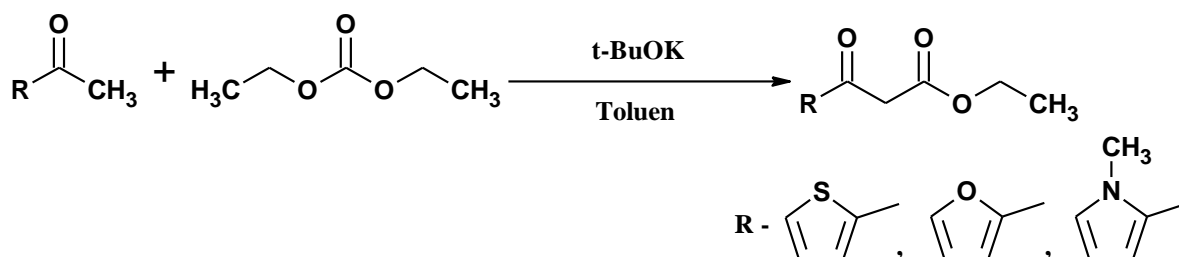
Procedura otrzymywania 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetyleny została szczegółowo opisana w zgłoszeniu patentowym o numerze Nr. P.402458, z którego decyzją Urzędu Patentowego RP otrzymano patent [111], a także w artykule opublikowanym w czasopiśmie *Molecules* [112]. Pragnę podkreślić, iż jestem zarówno współautorem wyżej wymienionego zgłoszenia patentowego, a przez to patentu, jak i artykułu w czasopiśmie *Molecules*. Co

ważne, wszystkie odpady i pozostałości (w tym z kolumny chromatograficznej i sączenia) zawierające pallad gromadziłem w celu odzysku palladu realizowanego okresowo w Instytucie Metali Nieżelaznych. Procedura odzysku palladu, której również jestem współautorem została zgłoszona do opatentowania [110] – co już uprzednio sygnalizowałem.

3.3. Synteza β -ketoestrów zawierających podstawniki heteroaromatyczne

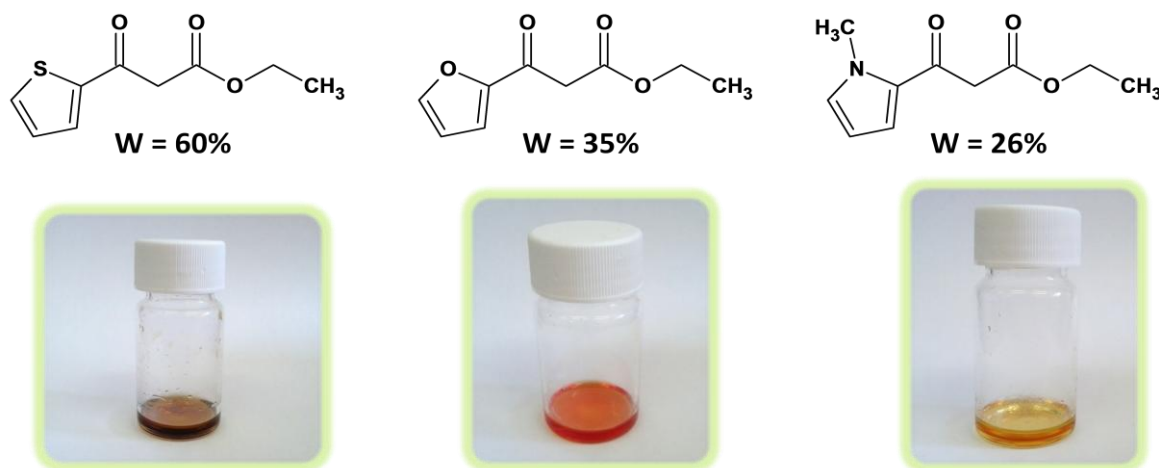
β -Ketoestry to często związki tanie i łatwo dostępne, oferowane przez wiele firm zajmujących się sprzedażą odczynników. Oferta firm odczynnikowych jest w szczególności bogata w przypadku β -ketoestrów zawierających podstawniki alkilowe lub aryłowe. Związki tego typu cieszą się ogromnym zainteresowaniem jako substraty w syntezie organicznej lub jako specjalne rozpuszczalniki. Jednakże β -ketoestry mające w swojej strukturze podstawniki heteroaromatyczne nie są jeszcze tak popularne i dostępne. W sprzedaży oferowane są rzadko, a ich cena jest wysoka (np. 3-okso-3-(tiofen-2-yl)propanian etylu to jeden z niewielu β -ketoestrów tego typu dostępnych handlowo; cena za 1g tego preparatu wynosi około 600 zł – firma TCI). Dlatego celem badań opisanych przeze mnie w niniejszym podrozdziale było opracowanie taniej i praktycznej metody syntezy wyżej wymienionych związków z podstawnikami heteroaromatycznymi (takimi jak np.: tiofen-2-yl, furan-2-yl i N-metylopirol-2-yl). β -Ketoestry tego typu umożliwią wprowadzenie do finalnej struktury zaplanowanych pochodnych benzenu (poprzez reakcje cykloaddycji), dodatkowego podstawnika heteroaromatycznego (np. tiofen-2-yłowego). Podstawnik tego typu może z powodzeniem modyfikować właściwości elektrochemiczne otrzymywanych prekursorów, a przez to wpływać na ich polimeryzację – co przedstawię w dalszych podrozdziałach niniejszej dysertacji.

Analizując dostępną literaturę pod kątem metod syntezy β -ketoestrów zawierających podstawniki heteroaromatyczne zwróciłem uwagę na reakcje heteroaromatycznych ketonów z węglanem dietylu [68-72]. W literaturze reakcje tego typu cieszą się dość dużą popularnością - ze względu na łagodne warunki reakcji, tanie substraty, a także proste metody oczyszczania otrzymanych β -ketoestrów. Dlatego z powodzeniem wykorzystałem wyżej wspomnianą reakcję do otrzymania zaplanowanych związków (Schemat 29). A mianowicie w roli substratów wykorzystałem ketony w postaci 2-acetylotiofenu, 2-acetylofuranu i 2-acetylo-N-metylopirolu, a także węglan dietylu. Jako środowisko reakcji (rozpuszczalnik) zastosowałem toluen.



Schemat 29. Synteza β -ketoestrów w reakcji odpowiednich ketonów z węglanem dietylu.

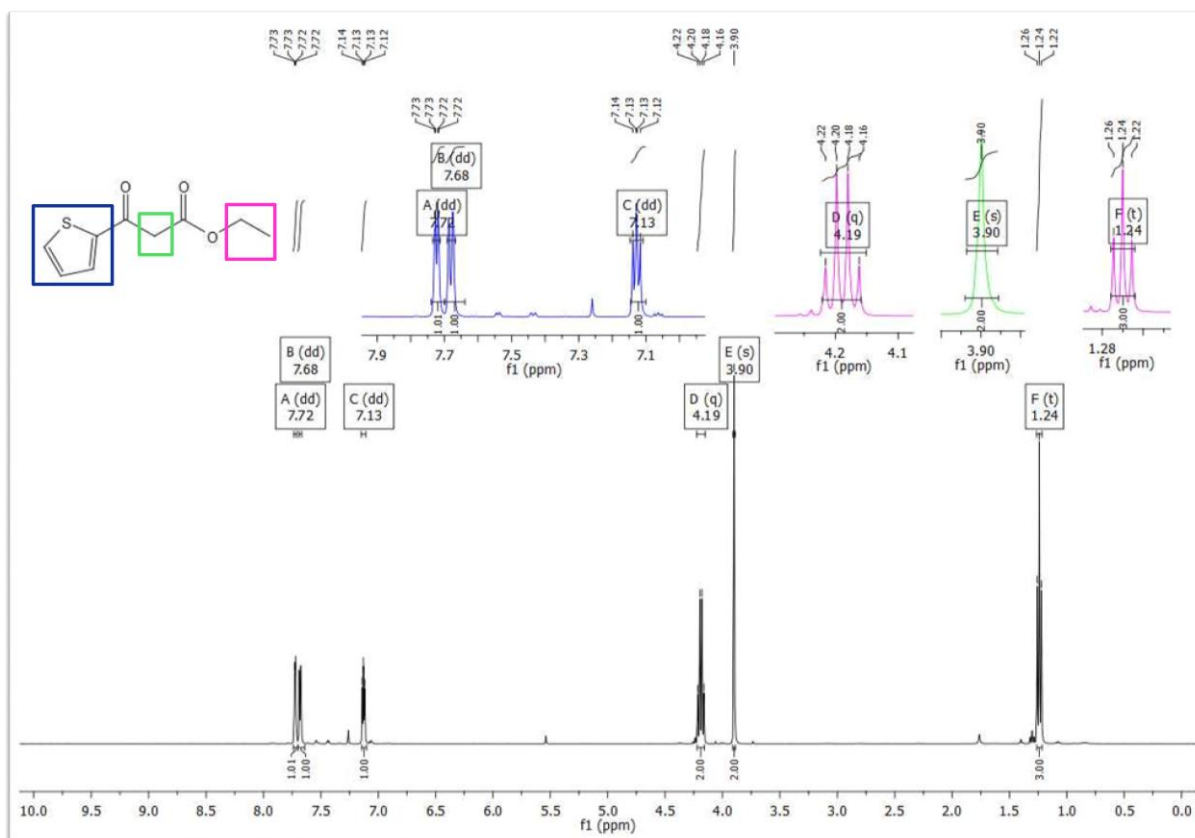
Proponowany przez literaturę wodorek sodu zastąpiłem tert-butanolanem potasu. Wodorek sodu jest niebezpiecznym reagentem, który wymaga zachowania ostrożności, a także zastosowania odpowiedniej procedury wprowadzania go do mieszaniny reakcyjnej. Nawet w przypadku zastosowania wodorku sodu w postaci 60% dyspersji w oleju mineralnym istnieje duże zagrożenie (np. pożarem), w szczególności w przypadku powiększania skali przeprowadzanej syntezy. Jednakże zaletą stosowania wodorku sodu są wysokie wydajności reakcji otrzymywanych β -ketoestrów. Wykorzystany przeze mnie tert-butanolan potasu, umożliwił mi przeprowadzenie zaplanowanych syntez w sposób bezpieczny [113], w tym w skali powiększonej. Dodatkową zaletą zastosowania tert-butanolanu potasu było uproszczenie metod oczyszczania otrzymanych związków. Produkty hydrolizy tert-butanolanu potasu, a także inne zanieczyszczenia rozpuszczalne w wodzie usunąłem za pomocą ekstrakcji mieszanin poreakcyjnych w układzie octan etylu/wodny roztwór NaCl. Octan etylu z połączonych frakcji organicznych odparowywałem za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Ostatecznie otrzymane β -ketoestry zanieczyszczone pozostałościami nieprzereagowanych ketonów oczyszczałem za pomocą chromatografii kolumnowej. Co ciekawe, dobrane do chromatografii kolumnowej układy umożliwiły mi uzyskanie zaplanowanych związków o dużej czystości, jak również odzysk nieprzereagowanych ketonów, które wykorzystywałem ponownie do syntezy. Wadą zastosowania tert-butanolanu potasu był spadek wydajności reakcji. Zsyntezowane β -ketoestry w postaci kolorowych olejów wraz z wydajnościami przedstawiłem poniżej na zdjęciu 7.



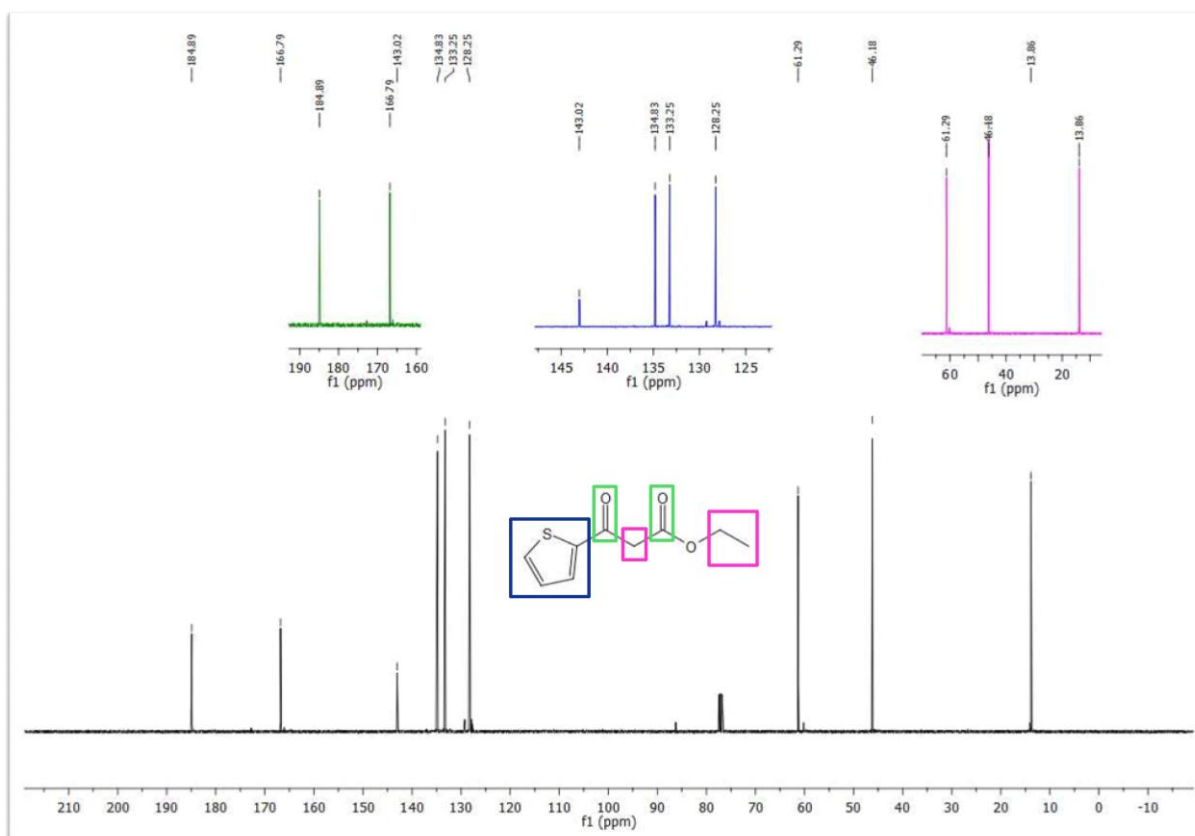
Zdjęcie 7. Otrzymane β -ketoestry wraz z wydajnościami

Budowę otrzymanych związków potwierdziłem (podobnie jak w przypadku związków opisanych we wcześniejszych podrozdziałach) przede wszystkim za pomocą analizy widm ^1H i ^{13}C NMR. Analizy NMR pozwoliły również na uzyskanie podstawowych informacji o ich czystości (ta informacja okazała się wystarczająca do celów niniejszej pracy; do oznaczenia czystości w sposób komercyjny niezbędna byłaby analiza HPLC). Poniżej przedstawiłem analizę widma ^1H i ^{13}C NMR dla wybranego 3-okso-3-(tiofen-2-yl)propanianu etylu. Interpretując widmo ^1H NMR dla tego związku obserwujemy charakterystyczny singlet pochodzący od protonów z grupy $-\text{CH}_2$ (przy wartości 3.90 ppm), w przypadku gdy β -ketoester nie ma podstawników w pozycji 2. Możemy również zaobserwować dwa sygnały pochodzące od protonów z grupy etylowej $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, a mianowicie kwartet (przy wartości 4.19 ppm) i triplet (przy wartości 1.24 ppm). Ponadto obserwujemy trzy sygnały (w przedziale 7.13 – 7.72 ppm) pochodzące od trzech protonów znajdujących się przy pierścieniu tiofenu. Na widmie ^{13}C NMR również obserwujemy charakterystyczne sygnały dla otrzymanego β -ketoestru. Przykładem są dwa sygnały (przy wartościach 184.89 ppm, a także 166.79 ppm) pochodzące od atomów węgla znajdujących się w grupach karbonylowych ($\text{C}=\text{O}$). Możemy również zaobserwować cztery charakterystyczne sygnały pochodzące od atomów węgla znajdujących się w pierścieniu tiofenu (w przedziale 128-143 ppm). Pozostałe sygnały (przy wartościach 61.39 ppm, 46.27 ppm, a także 13.96 ppm) pochodzą od alifatycznych węgli znajdujących się we wspomnianej wcześniej grupie etylowej $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, jak również grupie $-\text{CH}_2$.

Widmo ^1H NMR dla 3-okso-3-(tiofen-2-ylo)propanianu etylu



Widmo ^{13}C NMR dla 3-okso-3-(tiofen-2-ylo)propanianu etylu



3.4. Tetrapodstawione pochodne benzenu – reakcje cykloaddycji [2+2+2]

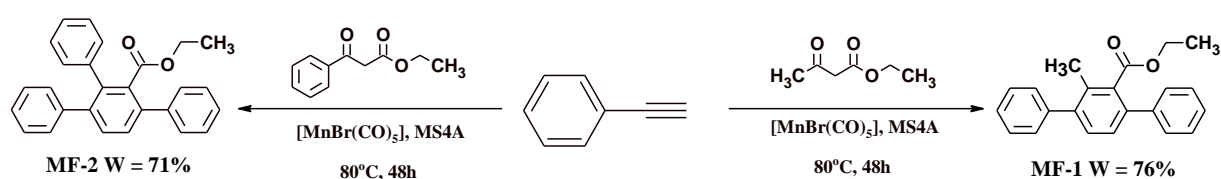
3.4.1. Synteza tetrapodstawionych pochodnych benzenu zawierających motywy - benzenu, 2,2'-bitiofenu i N-etylokarbazolu

Reakcje cykloaddycji [2+2+2] terminalnych alkinów do β -ketoestrów są jak dotąd opisane w literaturze w małym stopniu. Wszystkie otrzymane pochodne (opisane w literaturze) to związki zawierające głównie podstawniki alkilowe i aryłowe [66,67,83]. Związki te były syntezowane w celu poznania mechanizmu reakcji, a także opracowania najlepszych warunków wyżej wymienionej cykloaddycji [2+2+2]. Co ciekawe właściwości (w szczególności elektrochemiczne i optyczne) wspomnianych związków nie były badane. Dlatego zastosowanie w roli alkinu lub β -ketoestru pochodnej zawierającej podstawnik heteroaromatyczny (np. 2,2'-bitiofen-5-ylowy) otwiera nowe, i moim zdaniem atrakcyjne możliwości wykorzystania reakcji cykloaddycji [2+2+2] do syntezy związków o oczekiwanych właściwościach np. elektrochemicznych, optycznych.

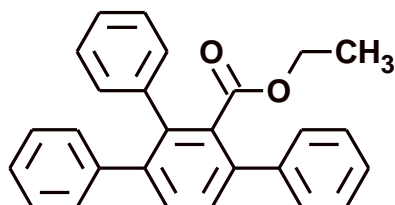
Prace w tym wątku rozpocząłem od szczegółowego przeglądu literatury dotyczącego warunków reakcji cykloaddycji [2+2+2] terminalnych alkinów do β -ketoestrów. Najpopularniejszym katalizatorem tego typu reakcji jest $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ [66,67,83]. Jego zdecydowaną zaletą jest niska cena w porównaniu do innych katalizatorów, a także uzyskane wysokie wydajności reakcji. Y. Kuninobu w swoich artykułach proponuje przeprowadzenie reakcji cykloaddycji [2+2+2] alkinów do β -ketoestrów bez użycia rozpuszczalnika, stosując jedynie katalizator ($[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$), a także dodatek sproszkowanych sit molekularnych 4Å [66,67]. Reakcja według jego propozycji przebiega z powodzeniem w umiarkowanej temperaturze (80°C), w czasie do 24 godzin. Z kolei H. Tsuji poleca zastosowanie (poza niezbędnymi substratami jakimi są β -ketoester, alkin i katalizator) rozpuszczalnika w postaci toluenu, jak również dodatku suszonego MgSO_4 i NMO (N-tlenek 4-metylomorfoliny). Temperaturę reakcji obniża do 65°C, jednakże znacznie wydłużając czas reakcji - do 48 godzin [83]. Porównując warunki reakcji zaproponowane w literaturze, zdecydowanie prostszą i atrakcyjniejszą procedurą cykloaddycji [2+2+2] jest sposób opisany przez Y. Kuninobu. Nie wymaga zastosowania rozpuszczalnika, a także dodatkowych reagentów. Czas reakcji jest krótszy, natomiast wydajności reakcji opisanych związków są wysokie.

Badania laboratoryjne rozpocząłem od syntezy dwóch, tetrapodstawionych pochodnych benzenu, które są znane w literaturze, a dokładnie od otrzymania 3,6-difenylo-2-metyloetoksykarbonylobenzenu (MF-1), a także 2,3,6-trifenyloetoksykarbonylobenzenu (MF-2). Celem tych syntez było sprawdzenie warunków reakcji, a także powtarzalności wyników

opisanych przez Y. Kuninobu. Wspomniane wcześniej pochodne (MF-1 i MF-2) otrzymałem w reakcji cykloaddycji [2+2+2] fenyloacetylenu z odpowiednim β -ketoestrem (acetylooctanem etylu – MF-1, benzoiloctanem etylu – MF-2) (Schemat 30). W roli katalizatora zastosowałem $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$, wraz z dodatkiem sproszkowanych sit molekularnych 4Å. Skalę syntez w porównaniu do eksperymentów opisanych przez Y. Kuninobu powiększyłem pięciokrotnie. Zsyntezowane tetrapodstawione pochodne benzenu oczyściłem za pomocą chromatografii kolumnowej, otrzymując wyżej wymienione związki w postaci białych ciał stałych, a po rekrytalizacji w postaci bezbarwnych kryształów (Zdjęcie 8).



Schemat 30. Synteza tetrapodstawionych pochodnych benzenu w reakcji cykloaddycji [2+2+2]

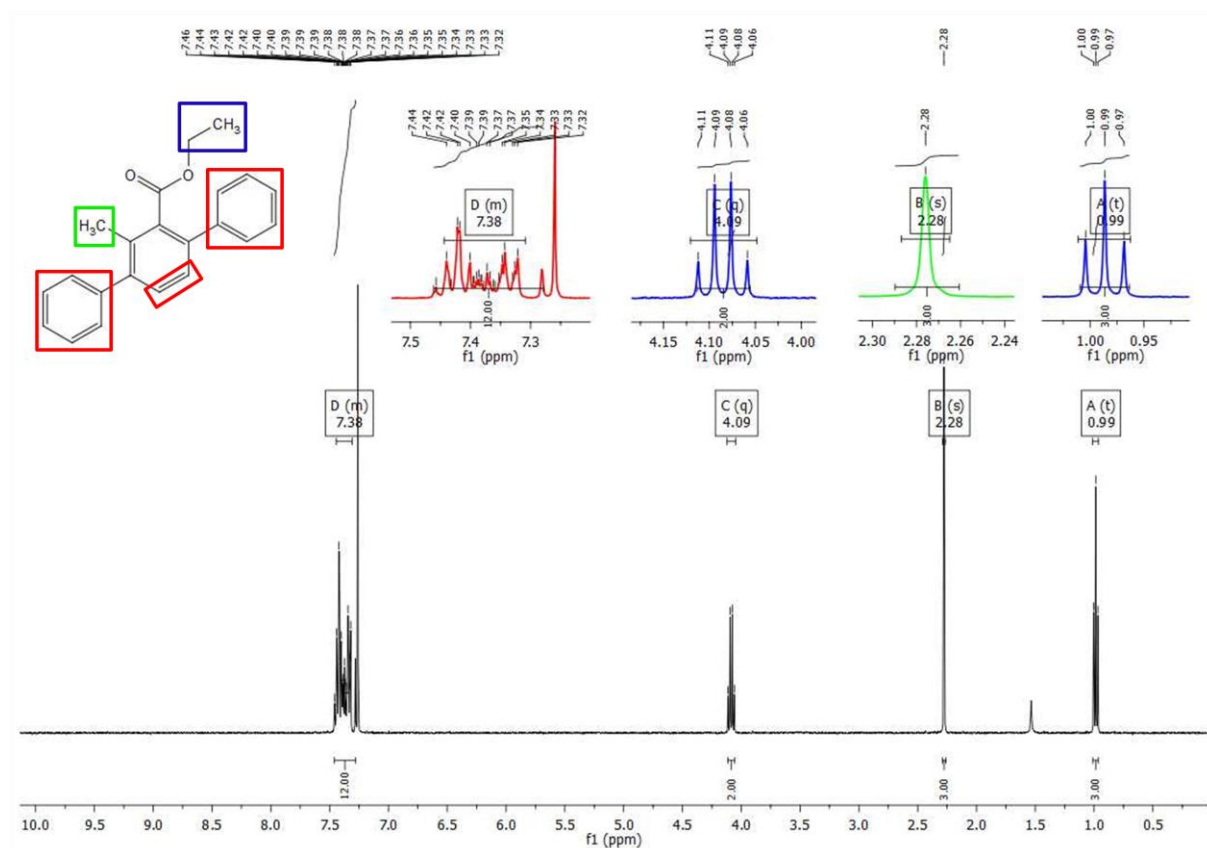


Zdjęcie 8. 2,3,6-trifenyloetoksykarbonylobenzen (MF-2) w postaci bezbarwnych kryształów

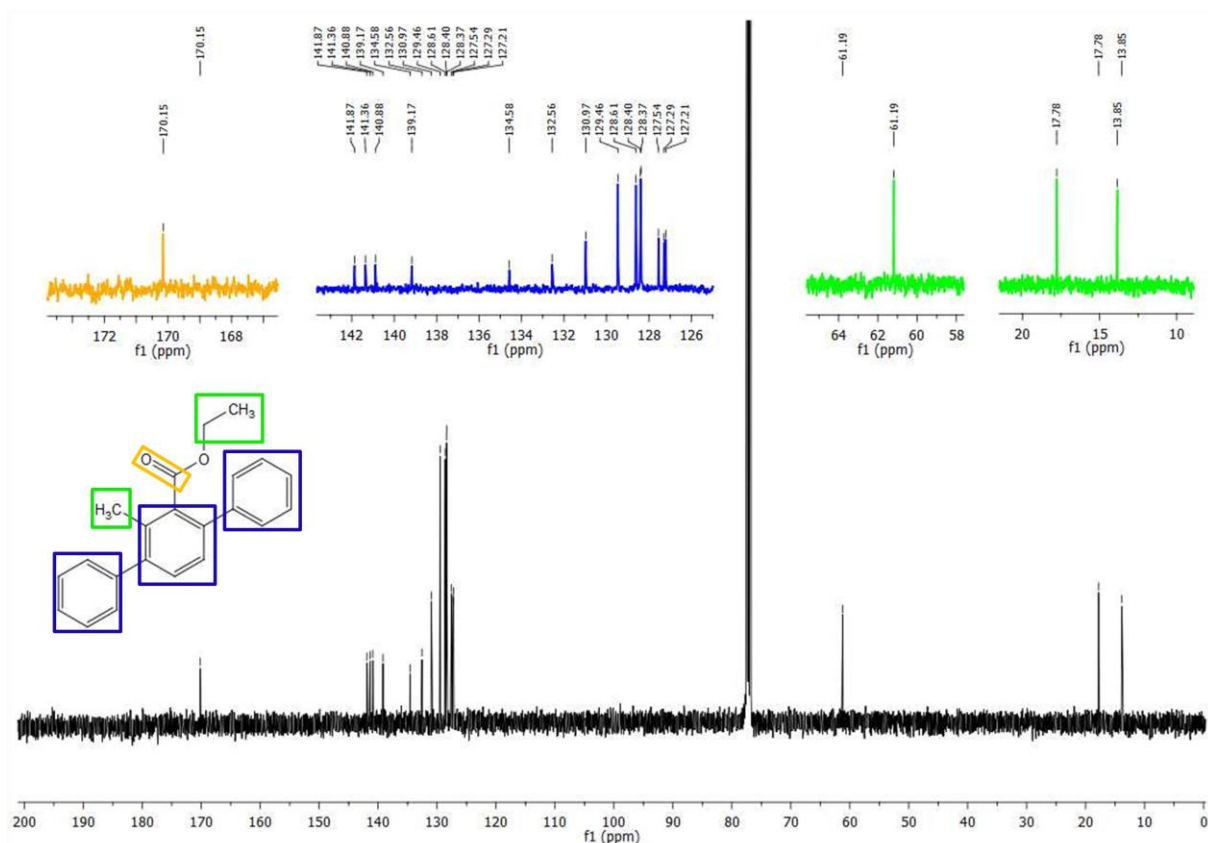
Analizując widmo ^1H NMR dla otrzymanego 3,6-difenylo-2-metyloetoksykarbonylobenzenu (MF-1) możemy zauważyć charakterystyczny singlet pochodzący od protonów z grupy $-\text{CH}_3$ (przy wartości 2.28 ppm), umiejscowionej przy pierścieniu fenyłowym będącym rdzeniem cząsteczki. Co ciekawe grupa ta pierwotnie pochodzi z cząsteczki β -ketoestru i w wyniku reakcji cykloaddycji staje się podstawnikiem pierścienia fenyłowego. Ponadto możemy również zaobserwować dwa sygnały pochodzące od protonów z grupy etylowej (estru) $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, a mianowicie kwartet (przy wartości 4.09 ppm) i triplet (przy wartości 0.99 ppm). Protony aromatyczne pochodzące z pierścieni fenyłowych (zarówno z pierścienia będącego rdzeniem, jak i bocznych pierścieni) widzimy na

widmie w postaci szerokiego multipletu (przy wartości w przedziale 7.44 – 7.31 ppm). W przypadku widma ^{13}C NMR dla otrzymanego związku przy wartości 170.15 ppm obecny jest sygnał pochodzący od atomu węgla znajdującego się w grupie karbonylowej. Sygnały od atomów węgla pierścieni fenylowych obserwujemy w przedziale od 127 ppm do 142 ppm. Natomiast sygnały od alifatycznych atomów węgla pochodzących z wspomnianej wcześniej grupy $-\text{CH}_3$, a także grupy etylowej estru $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ możemy zobaczyć przy wartościach odpowiednio 17.78 ppm, 13.85 ppm i 61.19 ppm.

Widmo ^1H NMR dla 3,6-difenylo-2-metyloetoksykarbonylobenzenu (MF-1)

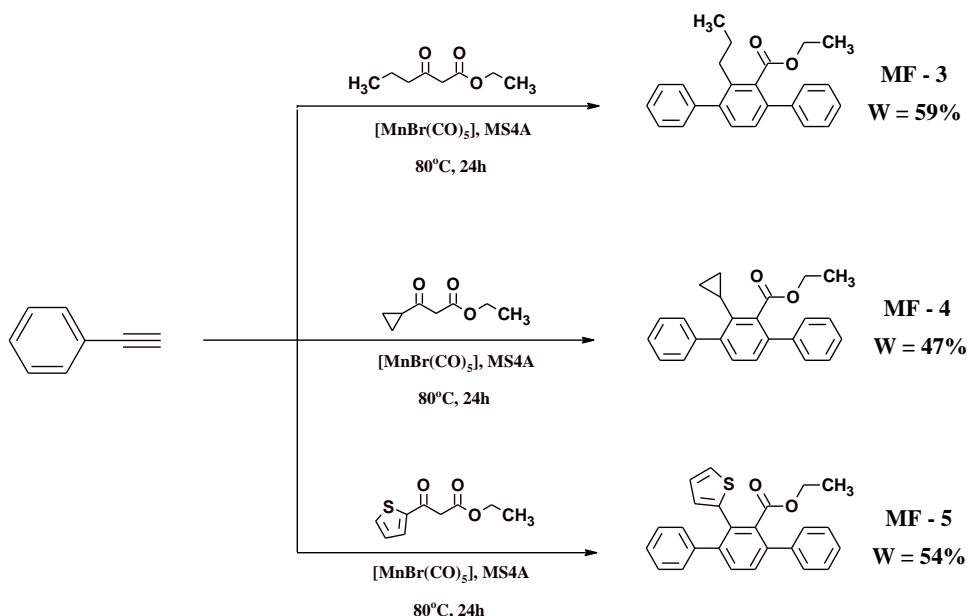


Widmo ^{13}C NMR dla 3,6-difenylo-2-metyloetoksykarbonylobenzenu (MF-1)



Moim kolejnym celem badawczym było przeprowadzenie reakcji cykloadycji [2+2+2] z β -ketoestrami umożliwiającymi wprowadzenie do finalnej pochodnej benzenu dłuższego łańcucha alkilowego (grupy propylowej), cyklicznego łańcucha alkilowego (grupy cyklopropylowej), a także podstawnika heteroaromatycznego (tiofen-2-yłowego). Do tego celu wykorzystałem β -ketoestry dostępne handlowo, oraz otrzymane we wcześniejszych reakcjach 3-okso-3-(tiofen-2-ylo)propanian etylu. Wprowadzenie do rdzenia fenyłowego dłuższego lub cyklicznego łańcucha alifatycznego miało na celu poprawę rozpuszczalności zsyntezowanych pochodnych benzenu, a przez to także poprawę rozpuszczalności otrzymanych z nich polimerów. Ponadto podstawnik cyklopropylowy może z powodzeniem ulegać dalszym reakcjom. Natomiast dodatkowy podstawnik heteroaromatyczny (np. tiofen-2-yłowy) będzie modyfikował właściwości (np. elektrochemiczne) uzyskanych związków. Ze względu na wieloetapowość syntezy 5-etynylo-2,2'-bitiofenu, pierwsze próby reakcji cykloadycji [2+2+2] z wyżej wymienionymi β -ketoestrami, przeprowadziłem wykorzystując w roli alkinu fenyloacetylen. Podobnie jak w przypadku syntezy wcześniej opisanych pochodnych benzenu z podstawnikami fenyłowymi, jako układu katalicznego użyłem $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$, z dodatkiem sproszkowanych sit molekularnych 4Å. Wszystkie eksperymenty zakończyły się sukcesem, a więc do rdzenia fenyłowego w reakcji cykloadycji

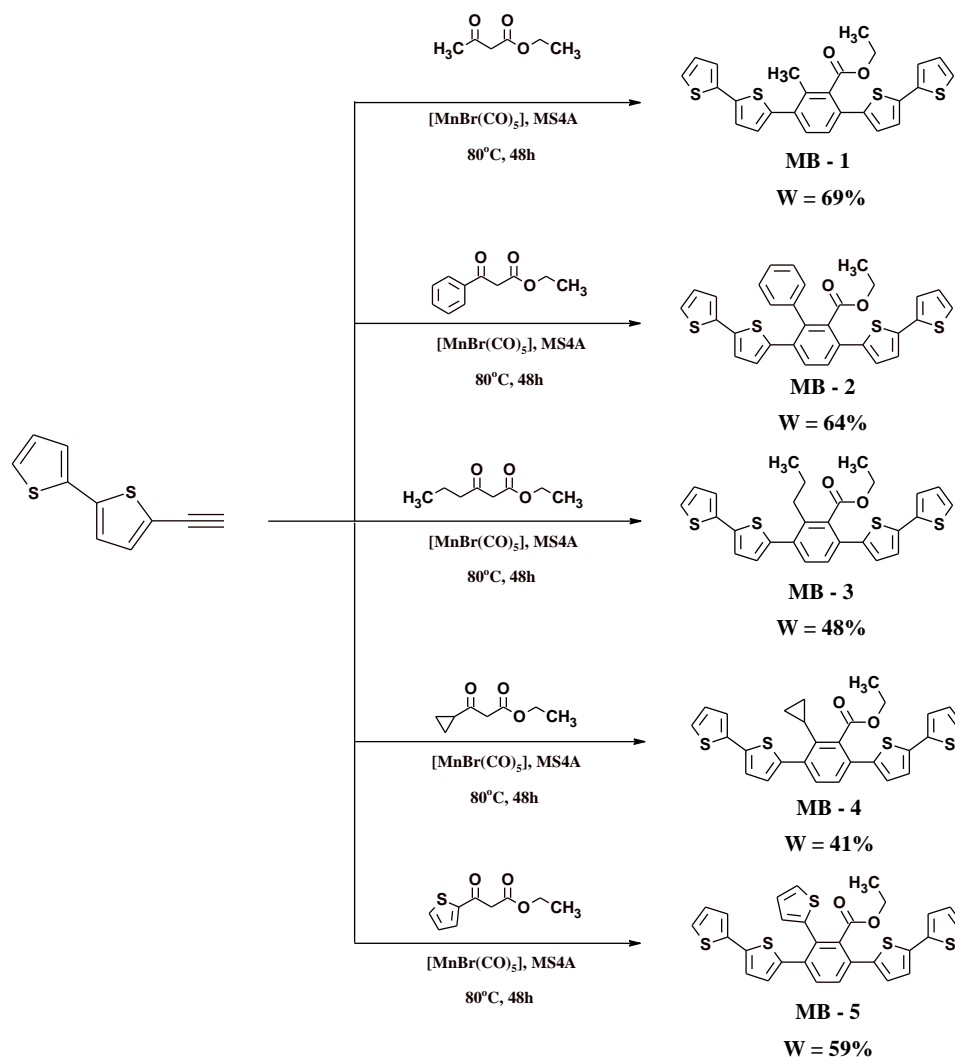
[2+2+2] udało mi się wprowadzić podstawnik propylowy, cyklopropylowy, oraz tiofen-2-ylowy. Otrzymane związki oczyściłem za pomocą chromatografii kolumnowej (faza stała – SiO₂), stosując odpowiednio dobrany eluent dla każdego związku. Zsyntezowane związki wraz z wydajnościami zaprezentowałem na schemacie 31.



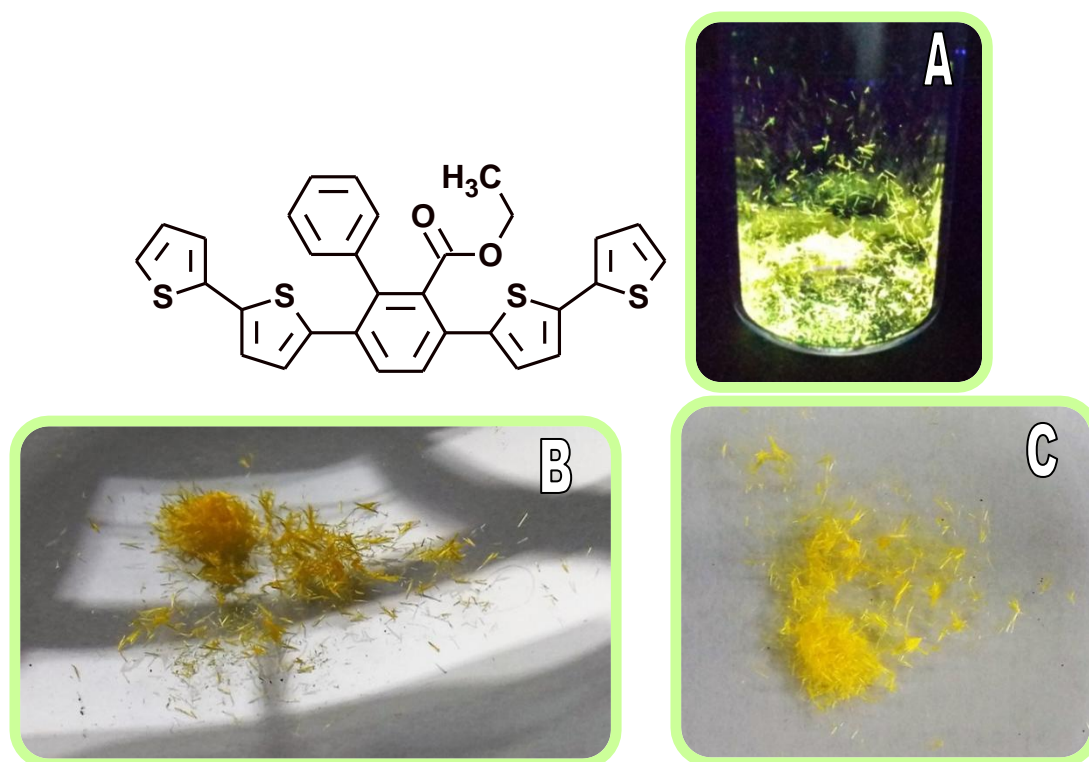
Schemat 31. Synteza tetrapodstawionych pochodnych benzenu z podstawnikami - propylowym, cyklopropylowym, a także tiofen-2-ylowym.

Doświadczenia uzyskane w syntezie pochodnych benzenu z podstawnikami fenyłowymi wykorzystałem następnie do otrzymania związków docelowych w niniejszej pracy, a więc tetrapodstawionych pochodnych benzenu z podstawnikami 2,2'-bitiofen-5-ylowymi. Do reakcji cykloaddycji [2+2+2] z 5-etynylo-2,2'-bitiofenem zastosowałem wszystkie użyte we wcześniejszych badaniach β -ketoestry (Schemat 32). W przypadku układu katalitycznego z powodzeniem wykorzystałem $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$, z dodatkiem sproszkowanych sit molekularnych 4Å. Postępy reakcji monitorowałem za pomocą chromatografii TLC. Korzystne okazało się wydłużenie czasu reakcji z 24 godzin do 48 godzin. Po tym czasie bowiem nie obserwowałem w mieszaninach reakcyjnych β -ketoestrów. Najlepszą temperaturą prowadzenia reakcji cykloaddycji [2+2+2] z 5-etynylo-2,2'-bitiofenem jest podobnie jak w przypadku fenyloacetyleny temperatura 80°C. Obniżenie temperatury reakcji poniżej 75°C powoduje gwałtowny spadek wydajności reakcji. Natomiast podwyższenie temperatury powyżej 85°C nie wpływa korzystnie na wydajność reakcji, wręcz przeciwnie powoduje wzrost udziału produktów ubocznych, trudnych do zanalizowania i usunięcia. Zastosowanie temperatury około 100°C i wyższej w zależności od użytego β -

ketoestru najczęściej powoduje destrukcję mieszaniny reakcyjnej (obserwuje się stopniowe zwęglanie). Otrzymane tetrapodstawione pochodne benzenu z podstawnikami 2,2'-bitiofen-5-ylowymi oczyściłem za pomocą chromatografii kolumnowej (faza stała – SiO₂), stosując odpowiednio dobrany eluent dla każdego związku. Zsyntezowane związki uzyskałem w postaci żółtych ciał stałych lub gęstych, brązowych olejów z wydajnością w przedziale od 41% do 69% (Schemat 32). Synteza wybranych, tetrapodstawionych pochodnych benzenu (MB-1 i MB-2) wraz z wstępnymi badaniami elektrochemicznymi, została z powodzeniem opisana w artykule (którego jestem współautorem) opublikowanym w czasopiśmie Molecules [112]. Ponadto przeprowadzone badania były istotnym elementem realizacji projektu naukowego pod tytułem: „Związki karbonylowe i dikarbonylowe – nowe możliwości w syntezie materiałów dla fotowoltaiki i organicznej elektroniki” (Uniwersytet Śląski, 2016-2018, NCN, Nr grantu: DEC-2015/17/N/ST5/03892), którego jestem kierownikiem.



Schemat 32. Synteza tetrapodstawionych pochodnych benzenu z podstawnikami 2,2'-bitiofen-5-ylowymi wraz z wydajnościami.

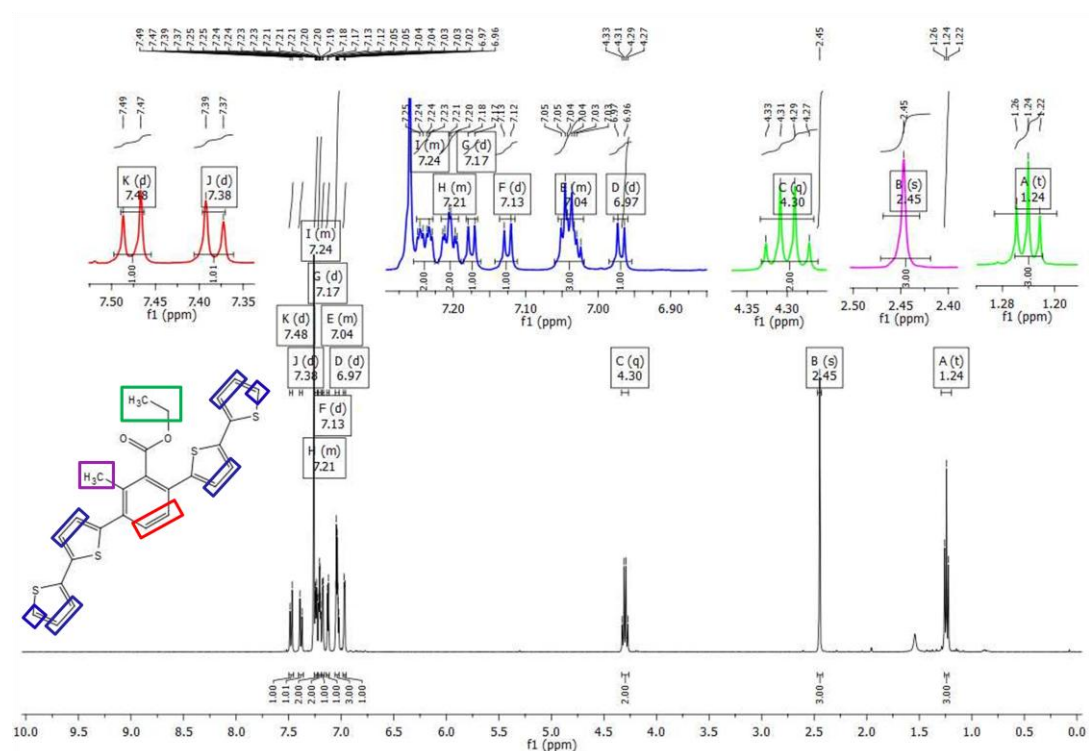


Zdjęcie 9. 1,4-Bis(2,2'-bitiofen-5-yl)-3-fenyl-2-etoksykarbonylobenzen (MB-2) w postaci żółtych kryształów w świetle widzialnym (B i C), a także przy wzbudzeniu lampą UV o długości fali 366 nm (A).

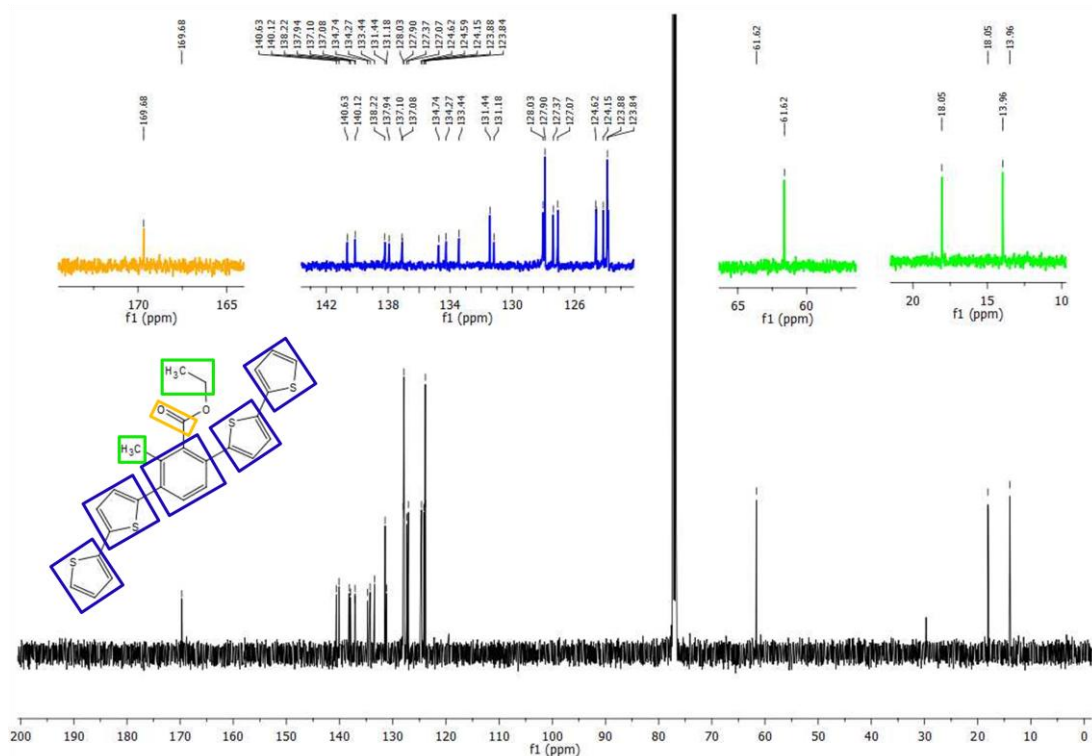
Interpretując widmo ^1H NMR dla przykładowego 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)-3-metylo-2-etoksykarbonylobenzenu (MB-1) w pierwszej kolejności możemy zwrócić uwagę na dwa charakterystyczne dublety (przy wartości 7.38 ppm i 7.48 ppm) pochodzące od dwóch protonów znajdujących się przy pierścieniu fenyłowym, będącym rdzeniem cząsteczki. Dublety te potwierdzają powstanie centralnego pierścienia fenyłowego w reakcji cykloadycji [2+2+2]. Sygnały pochodzące od protonów znajdujących się przy podstawnikach 2,2'-bitiofen-5-ylowych obserwujemy w wąskim przedziale od 6.97 ppm do 7.25 ppm. Tak wąski przedział dla tak wielu sygnałów powoduje częściowe nałożenie się pików utrudniające interpretację. Protony w grupie $-\text{CH}_3$ znajdującej się przy pierścieniu fenyłowym (rdzeniu) możemy zaobserwować podobnie jak w przypadku omawianego wcześniej 2-metylo-3,6-difenylobenzoesanu etylu, w postaci intensywnego singletu (przy wartości 2.45 ppm). Podobnie jest w przypadku grupy etylowej (estru) $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, którą obserwujemy jako kwartet (przy wartości 4.30 ppm), i triplet (przy wartości 1.24 ppm). Z kolei na widmie ^{13}C NMR obecny jest sygnał (przy wartości 169.68 ppm) pochodzący od atomu węgla z grupy karbonylowej ($\text{C}=\text{O}$). Sygnały pochodzące od atomów węgla znajdujących się w pierścieniach tiofenowych, a także w pierścieniu fenyłowym obserwujemy w przedziale od 123 ppm do 141

ppm. Węgle alifatyczne umiejscowione w grupie etylowej (estru) $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, a także węgiel z grupy metylowej $-\text{CH}_3$ możemy zauważyć w postaci sygnałów występujących przy wartościach 61.62 ppm, 18.05 ppm, jak również 13.96 ppm.

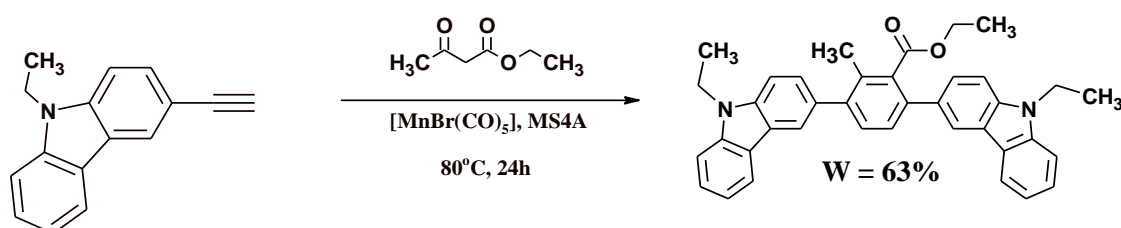
Widmo ^1H NMR dla 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-metylo-2-etoksykarbonylobenzenu (MB-1)



Widmo ^{13}C NMR dla 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-metylo-2-etoksykarbonylobenzenu (MB-1)



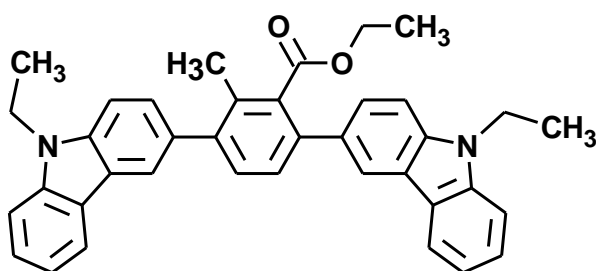
Ostatnim celem badawczym zrealizowanym przeze mnie w niniejszym wątku była synteza 1,4-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-3-metylo-2-etoksykarbonylobenzenu (MK-1), w reakcji cykloaddycji [2+2+2] otrzymanego wcześniej 3-etynylo-N-etylokarbazolu do acetylooctanu etylu (Schemat 33). Celem tego eksperymentu było sprawdzenie czy do reakcji cykloaddycji [2+2+2] można wykorzystać alkiny, umożliwiające wprowadzenie do finalnej pochodnej benzenu innych podstawników (niż 2,2'-bitiofen-5-yłowy) odpowiedzialnych za atrakcyjne właściwości (np. elektrochemiczne). Ponadto synteza wspomnianego wcześniej 1,4-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-3-metylo-2-etoksykarbonylobenzenu (MK-1) umożliwi porównanie jego właściwości (np. elektrochemicznych) z właściwościami analogicznych związków z podstawnikami 2,2'-bitiofen-5-yłowym.



Schemat 33. Synteza 1,4-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-3-metylo-2-etoksykarbonylobenzenu (MK-1) w reakcji cykloaddycji [2+2+2]

Jak już wcześniej wspomniałem 1,4-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-3-metylo-2-etoksykarbonylobenzen (MK-1) otrzymałem w reakcji cykloaddycji [2+2+2] 3-etynylo-N-etylokarbazolu do acetylooctanu etylu. Jako układ katalityczny zastosowałem (podobnie jak we wcześniej opisanych reakcjach) [MnBr(CO)₅], z dodatkiem sproszkowanych sit molekularnych 4Å. Postępy reakcji monitorowałem za pomocą chromatografii TLC. Zastosowanie w roli alkinu 3-etynylo-N-etylokarbazolu nie wymagało wydłużenia czasu reakcji - po 24 godzinach obserwowałem całkowite przereagowanie β-ketoestru, w tym wypadku acetylooctanu etylu. Modyfikacje temperatury (obniżenie lub podwyższenie) podobnie jak w przypadku wcześniejszych eksperymentów nie przynosiły oczekiwanych rezultatów. Obniżenie temperatury powodowało spadek wydajności reakcji, nawet przy wydłużeniu czasu reakcji do 48 godzin. Natomiast podwyższenie temperatury reakcji (nawet o 10°C) zwiększało udział ubocznych produktów w mieszaninie poreakcyjnej - trudnych do oddzielenia od oczekiwanego produktu, podobnie jak dla innych związków omawianych wcześniej. W przypadku syntezy 1,4-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-3-metylo-2-etoksykarbonylobenzenu (MK-1) przetestowałem również wpływ dodatku rozpuszczalnika do środowiska reakcji. H. Tsuji w swoich artykułach poleca jako środowisko (reakcji

cykloaddycji [2+2+2] β -ketoestrów do alkinów) toluen [83]. Jednakże w omawianej syntezie dodatek toluenu nie ma korzystnego wpływu na wydajność reakcji. Gdy zastosowałem dodatek toluenu zgodnie z proporcją zaproponowaną przez H. Tsuji (0,5 ml toluenu na 0,5 mmol β -ketoestru [83]) zaobserwowałem kilkuprocentowy spadek wydajności reakcji (od 5% do 12%) względem wydajności reakcji bez rozpuszczalnika. Otrzymany w reakcjach cykloaddycji [2+2+2] 1,4-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-3-metylo-2-etoksykarbonylobenzen (MK-1) oczyściłem (podobnie jak w przypadku innych pochodnych) za pomocą chromatografii kolumnowej, stosując silikażel (SiO_2) jak fazę stałą, natomiast w roli eluentu wykorzystałem mieszaninę heksanu i octanu etylu (w stosunku 3:1). Zsyntezowany związek (MK-1) otrzymałem w postaci pomarańczowego ciała stałego (Zdjęcie 10) z wydajnością 63%.



Zdjęcie 10. 1,4-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-3-metylo-2-etoksykarbonylobenzen (MK-1) w postaci pomarańczowego ciała stałego

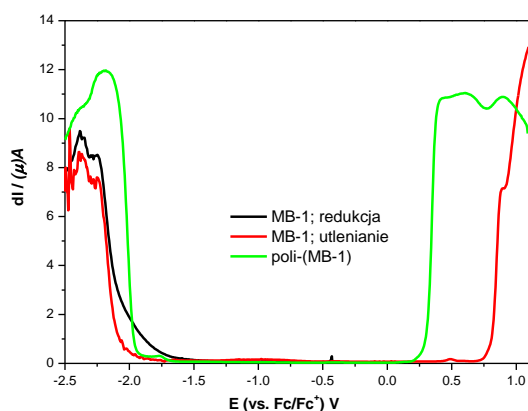
3.4.2. *Badania właściwości elektrochemicznych*

W kolejnym etapie otrzymane przeze mnie tetrapodstawione pochodne benzenu zostały gruntownie przebadane metodami elektrochemicznymi i spektroelektrochemicznymi. Każdorazowo, pomiary elektrochemiczne rozpoczynałem od wykonania skanu w szerokim zakresie potencjałów przy pomocy różnicowej woltamperometrii pulsowej (DPV). Pozwoliła ona ustalić położenie onsetów pików utleniania, a także zarejestrować potencjał przy którym molekuły ulegają redukcji. Ze względu na fakt, iż redukcja dla tej grupy związków zachodzi na granicy okna elektrochemicznego, metoda DPV okazała się wygodniejsza niż woltamperometria cykliczna. Biorąc pod uwagę wpływ innych warunków pomiarowych na otrzymywane wyniki (zależność od materiału elektrody, rozpuszczalnika, wpływu szybkości przemiatań itp., co zostało szczegółowo opisane w artykule opublikowanym w czasopiśmie *Electrochimica Acta* [114], którego jestem współautorem) wszystkie pomiary (o ile nie

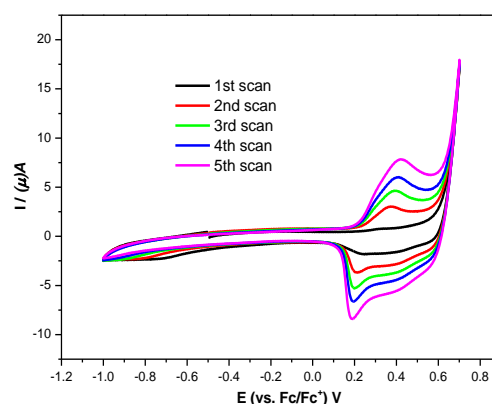
zaznaczono inaczej) odbywały się przy użyciu elektrody z węgla szklatego (o średnicy 1.5 mm), stosując jako elektrolit $(\text{NBu}_4)\text{PF}_6$ (0.1M) w roztworz CH_2Cl_2 , przy szybkości skanowania $=100\text{mV/s}$ dla próbek badanej substancji o stężeniu 1mM.

Badania elektrochemiczne rozpocząłem od związku MB-1. Jak widać na poniższym woltamogramie (numer 1A) redukcja dla tego związku zachodzi przy potencjale -2.12V , widać również, iż są to dwa procesy (czarna linia). Przy skanie powrotnym następuje odwzorowanie pików (czerwona linia). Oznacza to, iż oba fragmenty 2,2'-bitiofen-5-yłowe udaje się zredukować niezależnie, zatem dzięki wprowadzeniu w strukturę monomeru dwóch skrajnie różnych elektronowo podstawników (silnie akceptorowej grupy estrowej w pozycję 2, oraz donorowej grupy metylowej w pozycję 3) udaje się uzyskać monomer niesymetryczny. Ma to również ogromny wpływ na zachowanie się omawianego związku podczas utleniania anodowego, które ma również charakter dwustopniowy. Pierwszy pik posiada onset równy 0.77V , natomiast drugi pik rozpoczyna się przy 0.9V . W czasie skanu powrotnego (DPV wykonana bezpośrednio po zakończeniu pomiaru do potencjału 1.1V przy malejącym od tej wartości potencjale) widać, iż odpowiedź układu jest wyraźnie inna - typowa dla związków ulegających polimeryzacji – tj. oddomieszkowanie materiału jest zakończone przy potencjale nieco poniżej 0.25V . Widać również osadzanie się filmu polimerowego na powierzchni elektrody. Co również ważne, redukcja osadzonego filmu również zachodzi łatwiej - przy potencjale -1.99V .

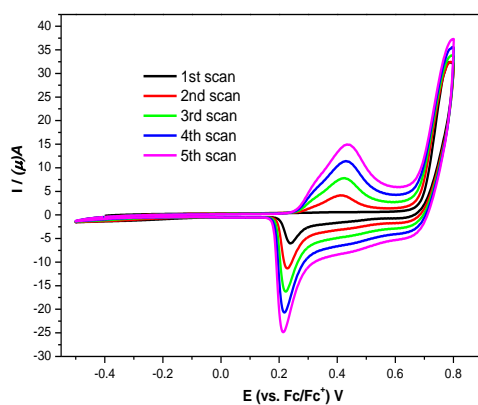
Biorąc pod uwagę powyższe wyniki, w dalszym etapie przeanalizowałem, czy możliwe jest selektywne utlenienie tylko jednego z terminalnych fragmentów 2,2'-bitiofen-5-yłowych, a przez to finalnie, polimeru o regularnej strukturze. Przeprowadzono więc szereg pomiarów elektropolimeryzacji, przy różnych górnych potencjałach zawracania.



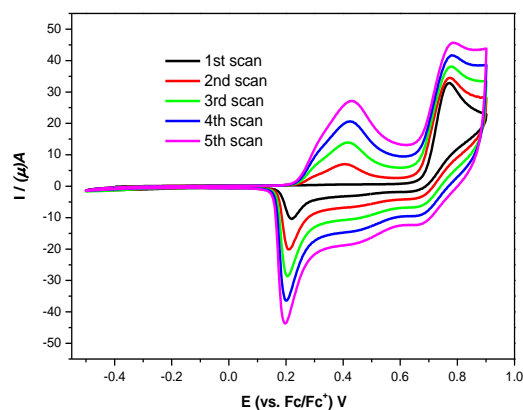
A



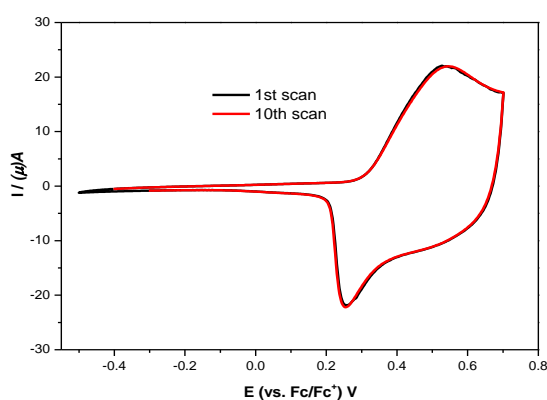
B



C



D



E

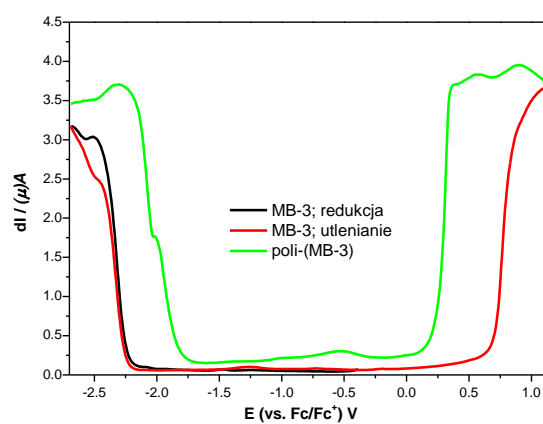
Woltamogram 1. **A** wykonany metodą DPV dla związku nr MB-1; **B** wykonany metodą CV dla związku nr MB-1 przy górnym potencjale zawracania równym 0.7V; **C** wykonany metodą CV dla związku nr MB-1 przy górnym potencjale zawracania równym 0.8V; **D** wykonany metodą CV dla związku nr MB-1 przy górnym potencjale zawracania równym 0.9V; **E** wykonany metodą CV dla poli-(MB-1) (spolimeryzowany przy górnym potencjale zawracania 0.9V)

Jak widać na powyższych woltamogramach polimeryzację udaje się skutecznie przeprowadzić przy różnych potencjałach, w każdym przypadku zaobserwować można narastanie piku utleniania powstającego polimeru. Co bardzo ciekawe dają się zaobserwować dwie prawidłowości. Po pierwsze powstające pasmo utleniania polimeru (przedział potencjałów między 0.2 a 0.6V) posiada wyraźne maksimum. Jest to oznaka, iż ładunek po zdomieszkowaniu lokalizuje się na niektórych fragmentach łańcucha polimeru (a nie jest "rozmyty" na całym łańcuchu). Po drugie, podczas oddomieszkowania niemal cały ładunek

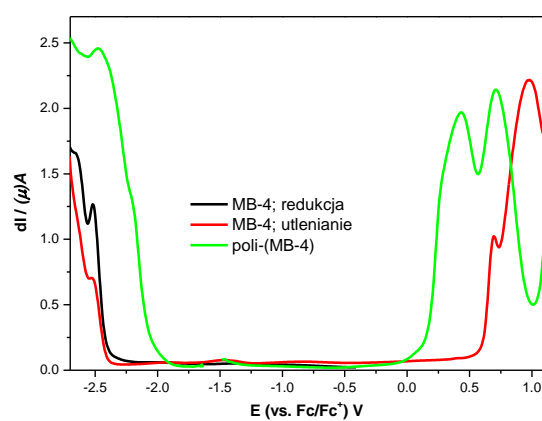
zgromadzony na polimerze jest rozładowywany przy potencjale między 0.15 i 0.25V, co daje bardzo ostry pik. Potwierdza to założenie, iż po zdomieszkowaniu ładunek przepływa na fragment polimeru w którym jest on wyraźnie lepiej stabilizowany.

W kolejnym kroku zbadalem stabilność polimeru podczas wielokrotnych cykli domieszkowania/oddomyśzkowania, co oczywiście jest kluczowe w przypadku politiofenów. Na woltamogramie powyżej (1E) zaprezentowałem skan 1 i skan 10 dla polimeru zarejestrowanego w roztworze wolnym od monomeru. Jak widać nie następuje w tym przedziale potencjałów destrukcja polimeru.

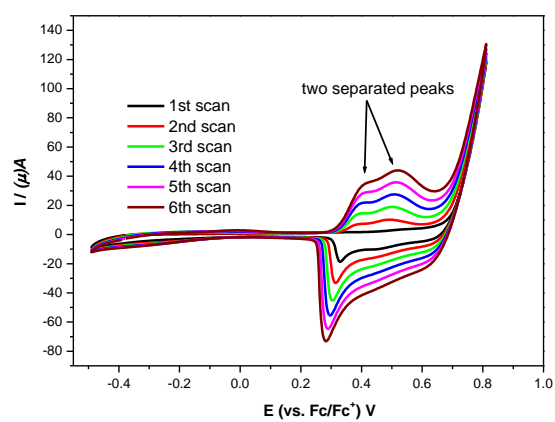
Podobne badania przeprowadziłem również dla innych związków z tej grupy. Bardzo ciekawe było porównanie właściwości elektrochemicznych związku MB-3 (zawierającego podstawnik n-propylowy) i związku MB-4 (zawierającego podstawnik cyklopropylowy). Z punktu widzenia elektronowego różnice pomiędzy nimi powinny być nieznaczne. I rzeczywiście, porównując wyniki onsetów otrzymane dla monomeru, różnice są zanedbywalne i wynoszą odpowiednio: 0.72 i 0.73 (utlenianie), oraz -2.24 i -2.23V (w przypadku redukcji). Z drugiej strony w przypadku polimerów otrzymanych z tych monomerów różnice są znaczne. Poli-(MB-3) ulega domieszkowaniu przy potencjale 0.22V, natomiast poli-(MB-4) nieco trudniej, bo przy 0.32. Podobnie redukcja, jest utrudniona dla poli-(MB-4) i zachodzi przy potencjale o 70 mV niższym. Prawdopodobnie jest to spowodowane przyczynami natury morfologicznej – pierścień cyklopropylowy jest ortogonalny względem łańcucha polimerowego, powodując utrudnienia w przepływie ładunku pomiędzy łańcuchami, oraz powierzchnią elektrody. Dodatkowo, w przypadku poli-(MB-3) zaobserwowano dość wyraźną różnicę we właściwościach powstającego polimeru w zależności od potencjału przy którym powstał. Porównując woltamogram 2A i 2B, widać, iż w przypadku prowadzenia procesu przy nieco niższym potencjale zawracania, udaje się otrzymać polimer wykazujący wyraźne dwa maksima podczas domieszkowania. Natomiast stosując potencjał nieco wyższy uzyskuje się materiał o charakterystyce zbliżonej dla poli-(MB-1) i poli-(MB-4). Ponadto, dość duże różnice zaobserwować można badając poli-(MB-3) i poli-(MB-4) w roztworze wolnym od monomeru (woltamogram 2F i 2G), tj. dla poli-(MB-4) wyraźnie widać trzy minima podczas oddomyśzkowywania.



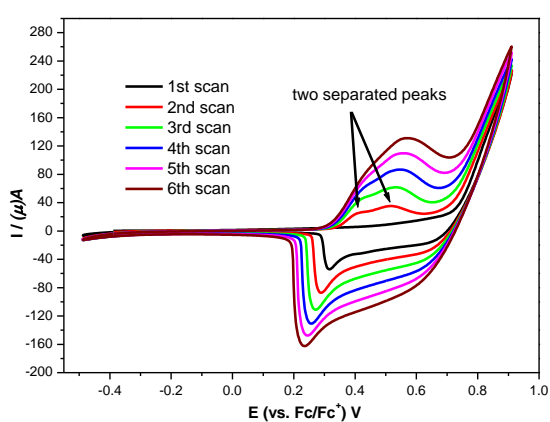
A



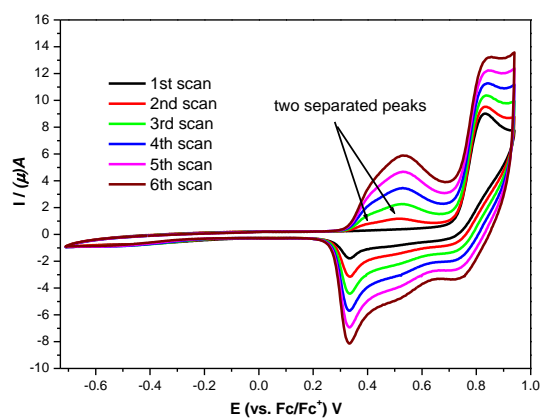
B



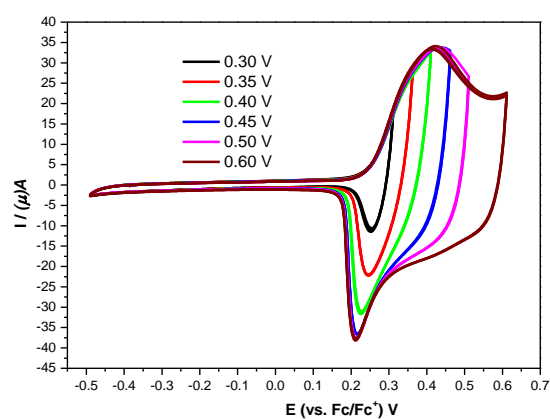
C



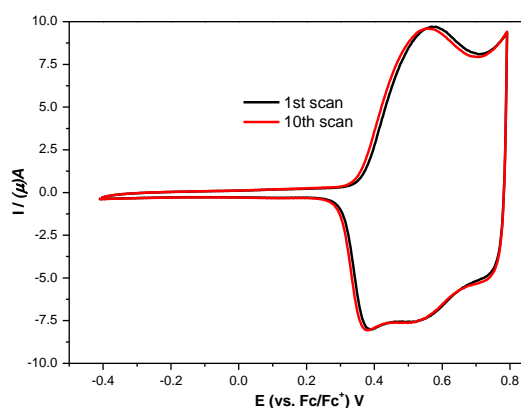
D



E



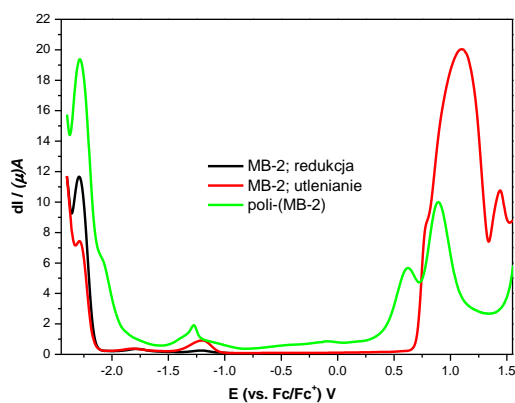
F



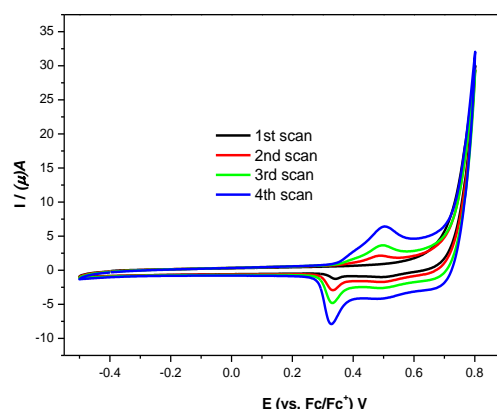
G

Woltamogram 2. **A** wykonany metodą DPV dla związku nr MB-3 ; **B** wykonany metodą DPV dla związku nr MB-4; **C** wykonany metodą CV dla związku nr MB-3; **D** wykonany metodą CV dla związku nr MB-3; **E** wykonany metodą CV dla związku nr MB-4; **F** wykonany metodą CV dla poli-(MB-3) (polimer wykonany przy potencjale 0.8V); **G** wykonany metodą CV dla związku nr poli-(MB-4) (polimer wykonany przy potencjale 0.9V).

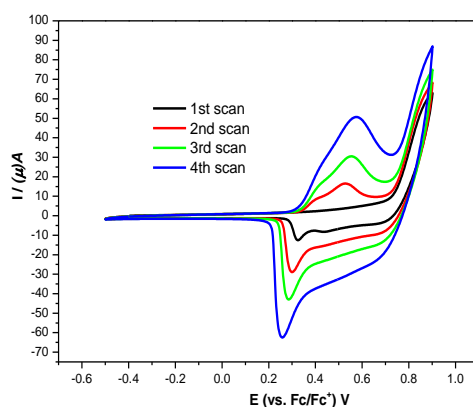
Kontynuując badania elektrochemiczne przebadalem również zależność charakterystyki polimeru w zależności od potencjału przy jakim prowadzona jest polimeryzacja. Jak widać na woltamogramach 3B i 3C, w przypadku gdy górny potencjał zawracania jest mniejszy niż 0.9V (a więc poniżej E_{ox2}) odpowiedź układu jest bardzo podobna do obserwowanych dla innych związków (tj. wyraźnie dominuje jeden ostry pik, od strony niskich wartości potencjału podczas oddomieszkowania). Z kolei, gdy górny potencjał zawracania przekroczy wartość E_{ox2} powstaje polimer wyraźnie inny - z trzema maksimumami podczas oddomieszkowania (3 D i 3E).



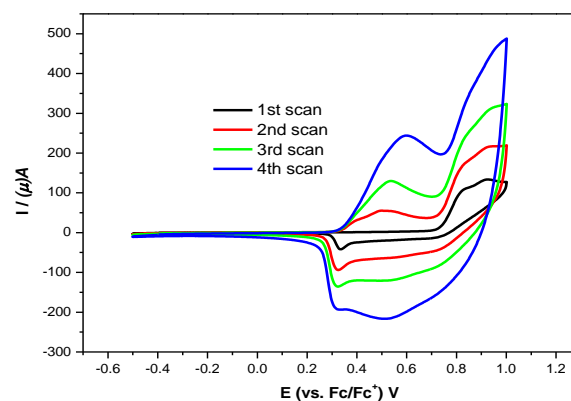
A



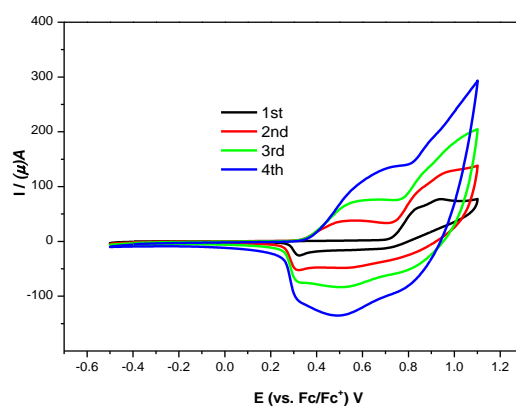
B



C



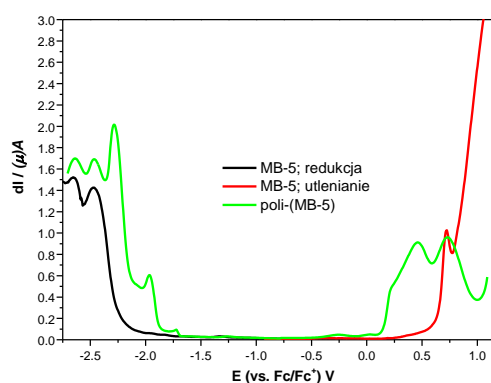
D



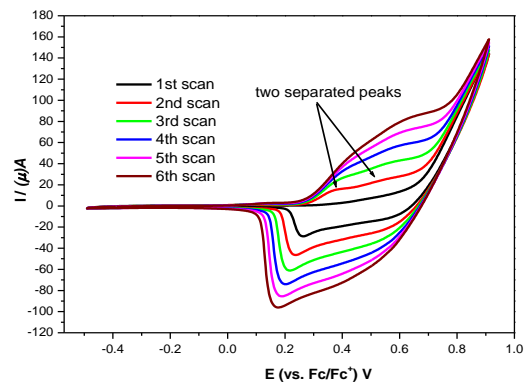
E

Woltamogram 3. **A** wykonany metodą DPV dla związku nr MB-2; **B** wykonany metodą DPV dla związku nr MB-2, przy górnym potencjale zawracania równym 0.8V; **C** wykonany metodą CV dla związku nr MB-2 przy górnym potencjale zawracania równym 0.9V; **D** wykonany metodą CV dla związku nr MB-2 przy górnym potencjale zawracania równym 1.0V; **E** wykonany metodą CV dla związku nr MB-2 przy górnym potencjale zawracania równym 1.1 V.

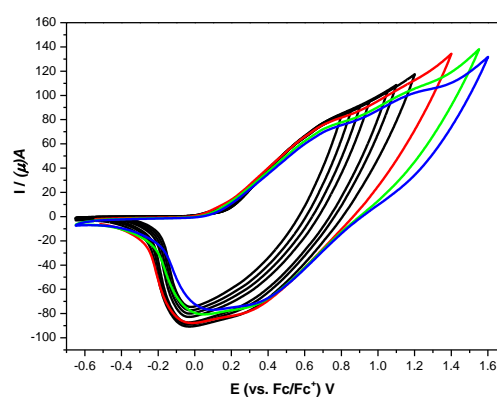
Finalnie przebadalem związek MB-5, posiadający pierścień tiofenowy jako podstawnik w pozycji 3. Także i w tym przypadku udaje się przeprowadzić polimeryzację, jednakże powstający polimer jest stabilny tylko do potencjału 1.15V. Prawdopodobnie po przekroczeniu tego potencjału następuje utlenienie terminalnego tiofenu i sieciowanie polimeru.



A



B



C

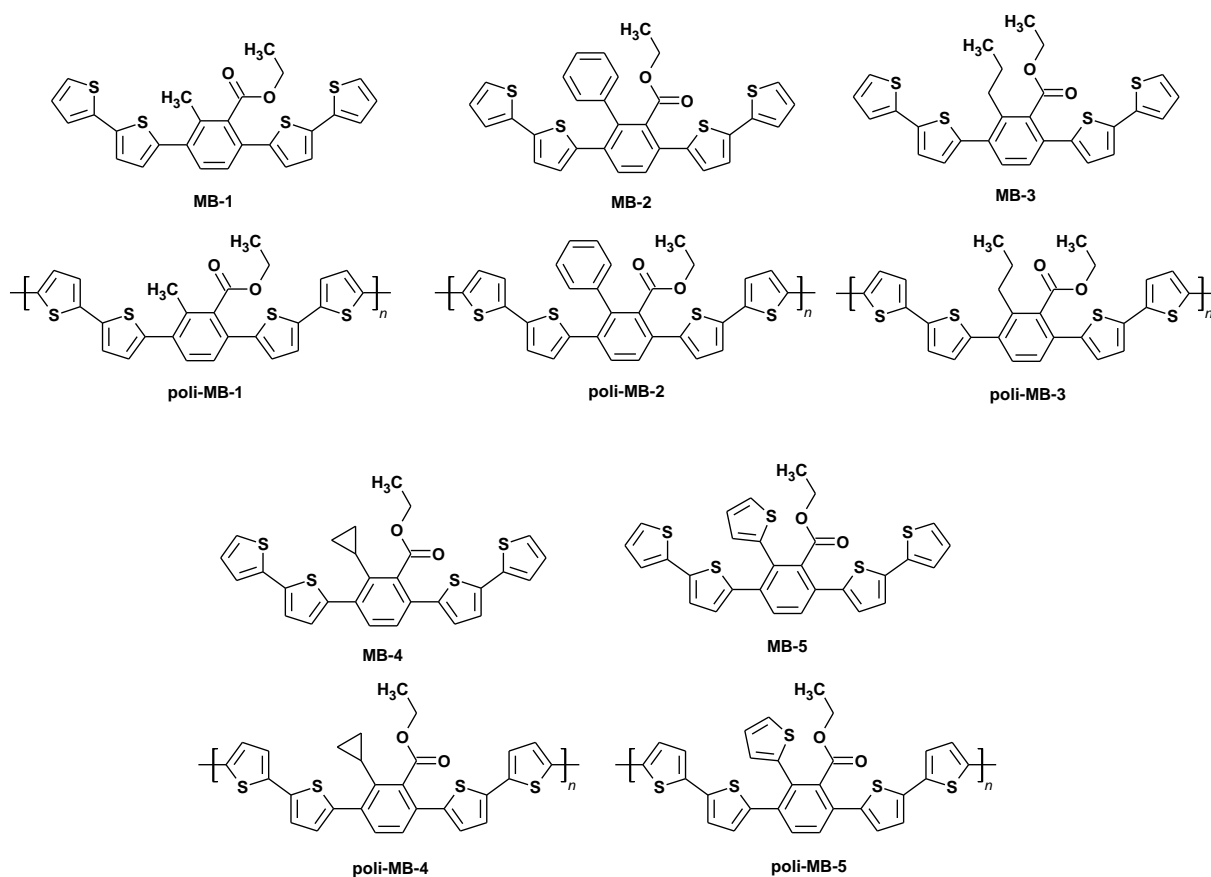
Woltamogram 4. **A** wykonany metodą DPV dla związku nr MB-5; **B** wykonany metodą CV dla związku nr MB-5 przy górnym potencjale zawracania równym 0.9V; **C** wykonany metodą CV dla związku nr MB-5.

Tabela 1. Właściwości elektrochemiczne omawianych związków (MB-1 – MB-5)

| Związek | $E_{ox(CV)}$ | $E_{ox(DPV)}$ | $E_{red(CV)}$ | $E_{red(DPV)}$ | IP [eV] ¹ | EA[eV] ² | $E_{g\text{ el}}$ [eV] ³ | E_g (DFT) [eV] | IP [eV] | EA [eV] |
|-----------------------|--------------|---------------|---------------|----------------|-------------------------|---------------------|--|---------------------|------------|------------|
| MB-1 | 0.65 | 0.77 | -2.31 | -2.12 | -5.75 | 2.79 | 2.96 | 3.72 | 5.35 | 2.46 |
| poli- MB-1 | 0.20 | 0.25 | -2.08 | -1.99 | -5.3 | 3.02 | 2.28 | - | - | - |
| MB-3 | 0.72 | 0.68 | -2.24 | -2.38 | -5.82 | 2.86 | 2.96 | 3.85 | 5.36 | 2.44 |
| poli- MB-3 | 0.22 | 0.18 | -1.84 | -2.01 | -5.32 | 3.26 | 2.06 | - | - | - |

| | | | | | | | | | | |
|------------------|------|------|-------|-------|-------|------|------|------|------|------|
| MB-4 | 0.73 | 0.58 | -2.23 | -2.42 | -5.83 | 2.87 | 2.96 | 3.53 | 5.39 | 2.67 |
| poli-MB-4 | 0.32 | 0.27 | -1.91 | -2.08 | -5.42 | 3.19 | 2.23 | - | - | - |
| MB-2 | 0.62 | 0.58 | -2.41 | -2.6 | -5.72 | 2.69 | 3.03 | 3.64 | 5.29 | 2.50 |
| poli-MB-2 | 0.3 | 0.21 | -2.23 | -2.42 | -5.4 | 2.87 | 2.53 | - | - | - |
| MB-5 | 0.64 | 0.63 | -2.02 | -2.23 | -5.74 | 3.08 | 2.66 | 3.61 | 5.28 | 2.57 |
| poli-MB-5 | 0.23 | 0.13 | -1.86 | -2.06 | -5.33 | 3.24 | 2.09 | - | - | - |

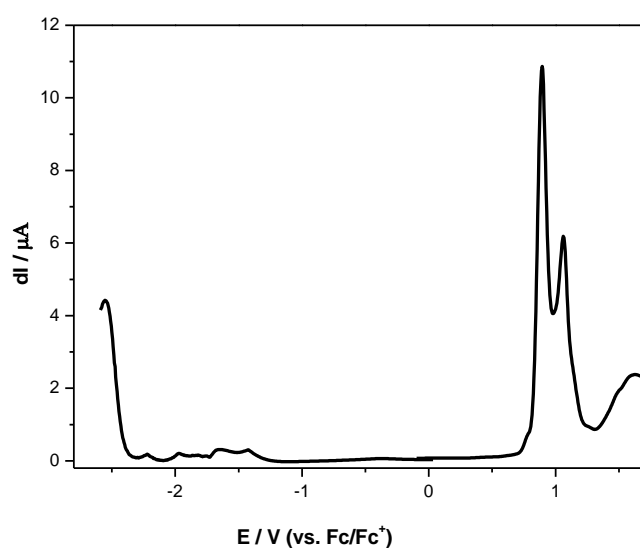
¹IP= -5,1-E_{CVox}; ²EA= -5,1-E_{CVred}; ³Eg= E_{ox} (onset) - E_{red} (onset)



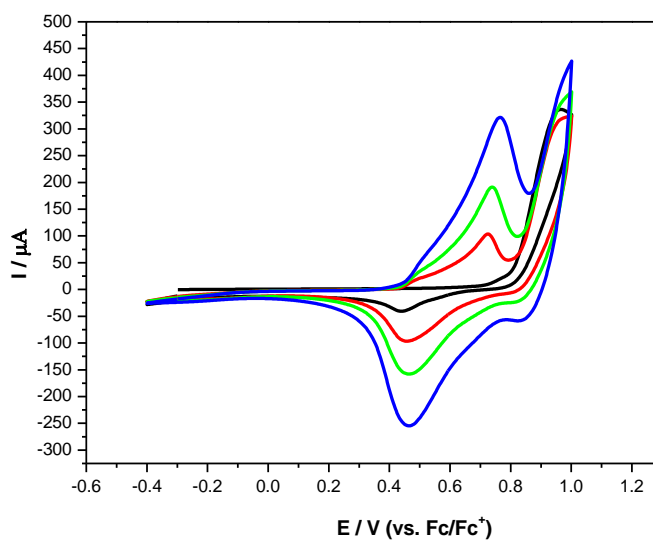
Rysunek 1. Struktury omawianych związków (MB-1 – MB-5)

Ponadto wykonałem również badania elektrochemiczne związku zawierającego w swej strukturze dwa terminalne pierścienie N-etylokarbazolowe (MK-1). Jak widać na woltamogramie numer 5 związek ten relatywnie trudno się redukuje (-2.4 V), natomiast łatwo ulega utlenieniu tj przy potencjale 0.78V. Nie jest to oczywiście zaskoczeniem, bowiem

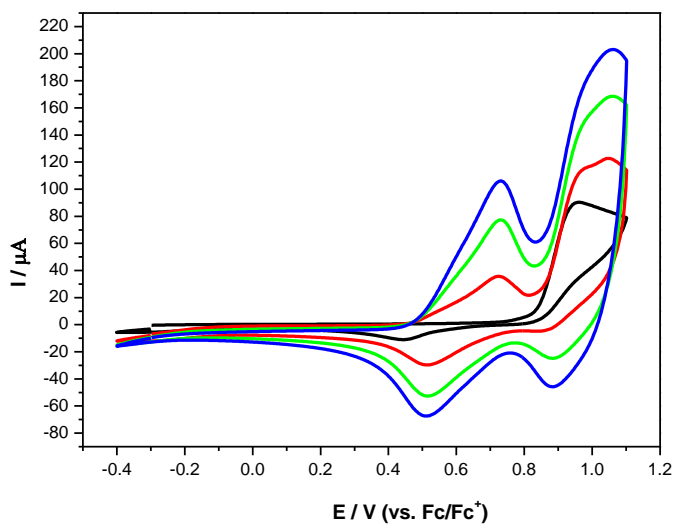
molekuła posiada dwa silnie π -nadmiarowe fragmenty karbazolowe. Rzeczone podstawniki, podobnie jak w przypadku analogów 2,2'-bitiofenowych, nie są identyczne. Utlenianie ma zatem charakter procesu dwuetapowego, E_{2ox} ma wartość równą 0.99 V. Biorąc to pod uwagę, przeprowadziłem próby polimeryzacji przy różnych górnych potencjałach zawracania. Jak widać na woltamogramach 6 i 7, w przypadku gdy górny potencjał nie przekracza 1.1 V powstający związek ma raczej typowe właściwości. Co jednak ciekawe i zaskakujące, prowadząc polimeryzację przy potencjale 1.2 V zaobserwowałem nietypową odpowiedź układu. Jak można zaobserwować na woltamogramie nr 8, onset pików utlenienia powstającego polikarbazolu staje się po każdym cyklu nieco niższy. Oznacza to, iż przy wyższych potencjałach następuje reorganizacja polimeru (prawdopodobnie sieciowanie lub tworzenie adduktów umożliwiające łatwiejszy „hopping” elektronów pomiędzy łańcuchami). Jest to bardzo ciekawe zjawisko, wymagające dalszych, intensywnych badań elektrochemicznych i spektroskopowych (np. metodą EIS), co jednak wykracza już poza ramy niniejszej dysertacji.



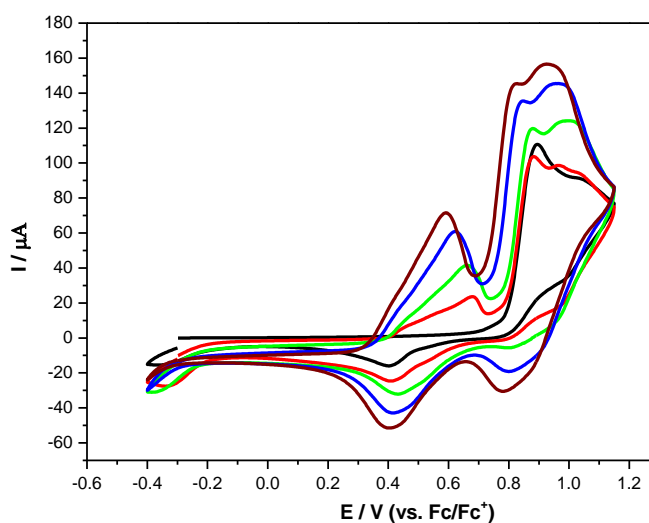
Woltamogram 5. Pomiar elektrochemiczny wykonany metodą DPV dla związku MK-1



Woltamogram 6. Pomiar elektrochemiczny wykonany metodą CV dla związku MK-1, górny potencjał zawracania równy 1.0 V.



Woltamogram 7. Pomiar elektrochemiczny wykonany metodą CV dla związku MK-1, górny potencjał zawracania równy 1.1 V.

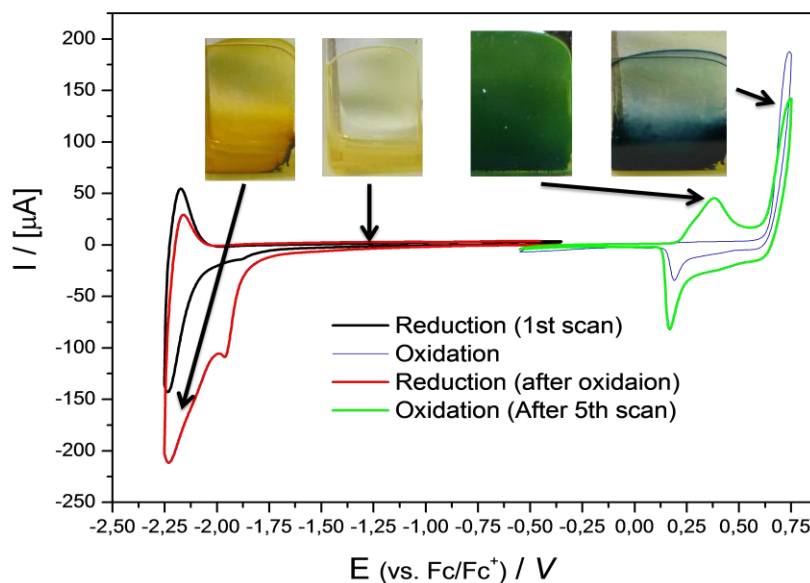


Woltamogram 8. Pomiar elektrochemiczny wykonany metodą CV dla związku MK-1, górny potencjał zwracania równy 1.2 V.

3.4.3. *Badania właściwości elektrochromowych*

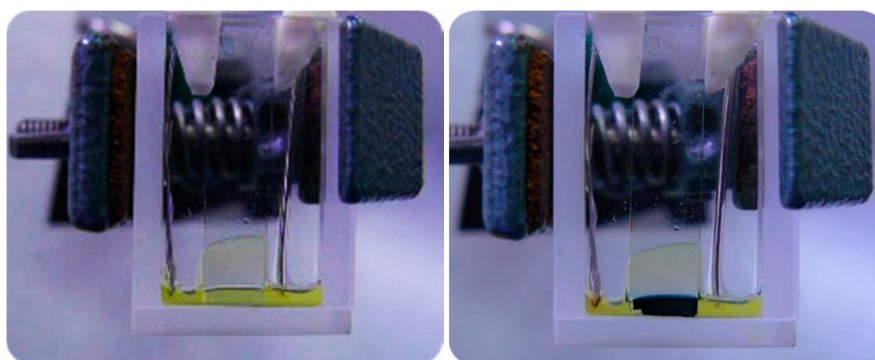
W kolejnym etapie mojej dysertacji przeprowadziłem badania właściwości elektrochromowych polimerów (po ich osadzeniu na elektrodzie ITO w roztworze CH_2Cl_2) uzyskanych z tetrapodstawionych pochodnych benzenu z podstawnikami 2,2'-bitiofen-5-yłowymi.

Prace rozpocząłem od badań wstępnych dla pochodnej MB-1 (1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-metylo-2-etoksykarbonylobenzenu). Co bardzo ważne związek ten wykazuje kilkustopniowy elektrochromizm – co zaprezentowałem na woltamogramie 9. W stanie neutralnym roztwór tego indywiduum jest jasnożółty, w formie zredukowanej pomarańczowy, utleniony monomer jest niebieski, natomiast utleniony polimer jest zielony.



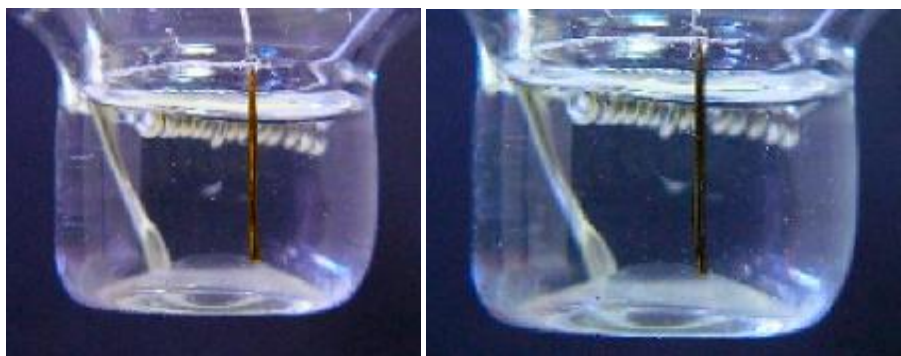
Woltamogram 9. Właściwości elektrochemiczne MB-1 (1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-metylo-2-etoksykarbonylobenzenu) wraz ze zdjęciami ukazującymi zjawisko elektrochromizmu.

W dalszej kolejności zbadalem polimer poly-MB-1 pod kątem właściwości elektrochromowych (Woltamogram 9 i Zdjęcia 11 A-D – poniżej), ponadto podczas redukcji zaobserwowałem histerezę właściwości elektrochemicznych - tj w przypadku redukcji bezpośrednio po utlenieniu pojawia się dodatkowy pik (linia czerwona). Jak widać, polimer zmienia barwę z żółtej (bezpośrednio po osadzeniu) stopniowo uzyskując barwę ciemnoniebieską, w miarę podnoszenia potencjału zewnętrznego. W przypadku gdy redukcję przeprowadza się bezpośrednio po uprzednim utlenieniu materiał przyjmuje barwę ciemnożółtą, natomiast w przypadku redukcji bez wcześniejszego utlenienia staje się on ciemnozielony (zdjęcia poniżej).



A

B

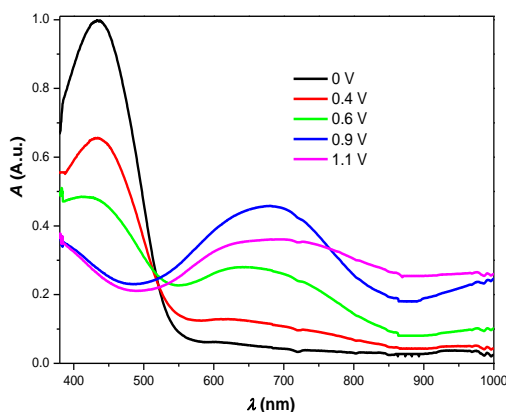


C

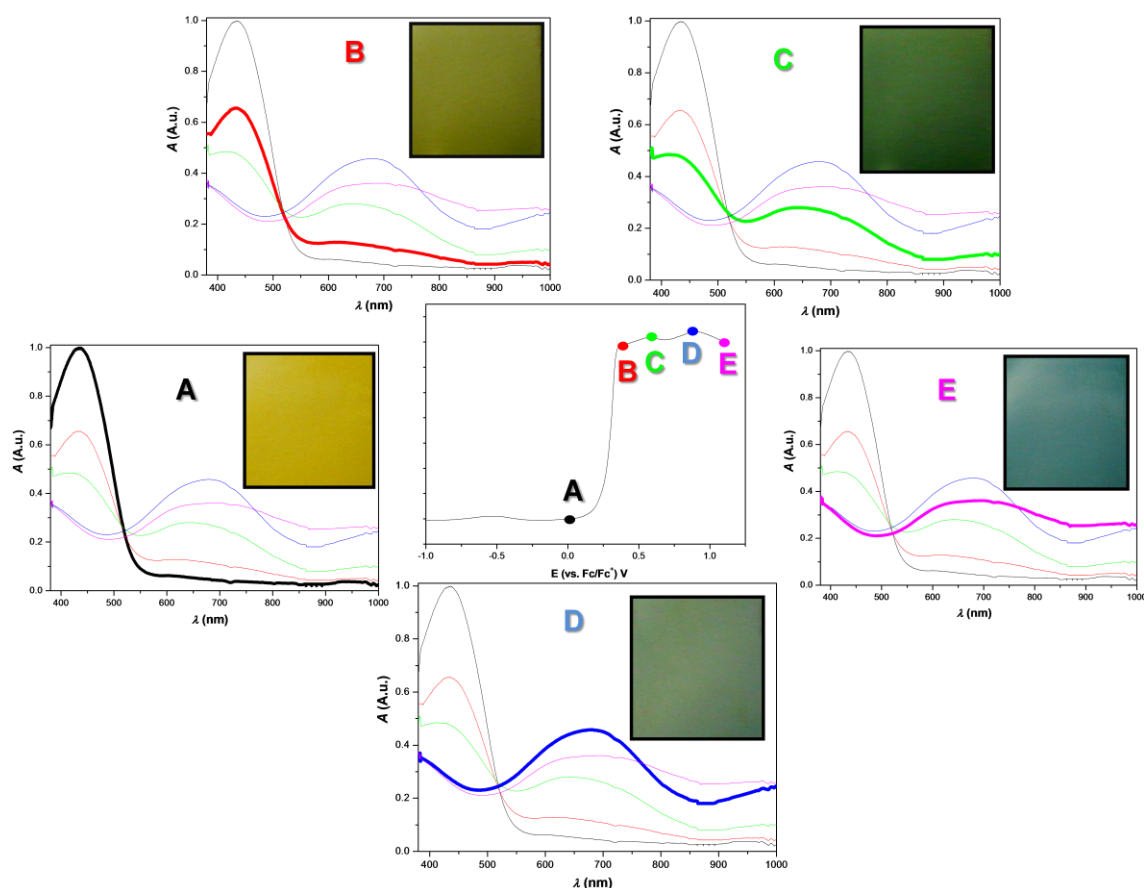
D

Zdjęcia 11 A-D. Kilkustopniowy elektrochromizm poli-(MB-1): 0 V (A na ITO); 0.5 V (B na ITO); -1.9 V (po uprzednim utlenieniu, C na platynie); -1.9 V (D na platynie).

Bardziej szczegółowe badania elektrochromizmu przeprowadziłem dla kolejnych polimerów. Jak widać na widmie 1, poli-(MB-3) w formie neutralnej wykazuje jedno pasmo absorpcji z maksimum w 424 nm, oraz onsetem wynoszącym 545 nm (czyli o energii około 2.27 eV). Nadaje to polimerowi barwę żółtą (Woltamogram 10, widmo A i zdjęcie). Zgadza się to dość dokładnie z wynikami pomiarów elektrochemicznych dla tego polimeru, gdzie wartość przerwy energetycznej wynosi 2.06 eV. W miarę podnoszenia potencjału zaobserwować można stopniowe obniżenie się absorbancji pasma wyjściowego, natomiast pojawia się i przyrasta pasmo polaronowe. W tym zakresie potencjałów, polimer nie zachowuje się zatem jak typowy poltiofen - gdyż pasmo to posiada wyraźne maksimum, które jednak zanika po przekroczeniu 1.1 V. Jak widać na zamieszczonych zdjęciach w przypadku gdy potencjał zewnętrzny nie przekracza 0.6 V warstwa polimeru utrzymuje "stabilną" zieloną barwę. Natomiast powyżej tego potencjału polimer zaczyna stopniowo zmieniać kolor na niebieski.

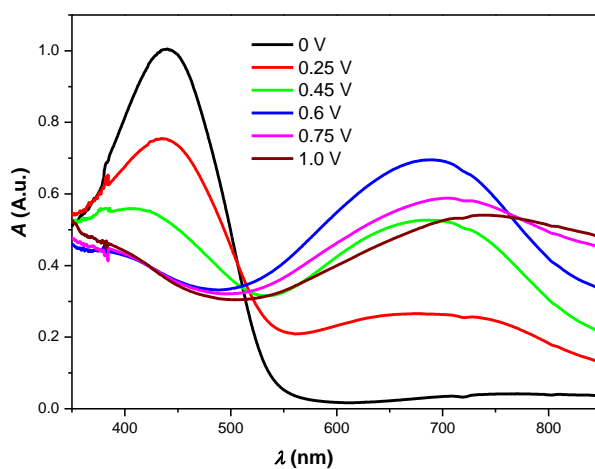


Widmo 1. Widma UV-vis zarejestrowane dla poly-MB-3 osadzonego na elektrodzie ITO podczas potencjostatycznego utleniania (przy potencjałach zaznaczonych na widmiah).

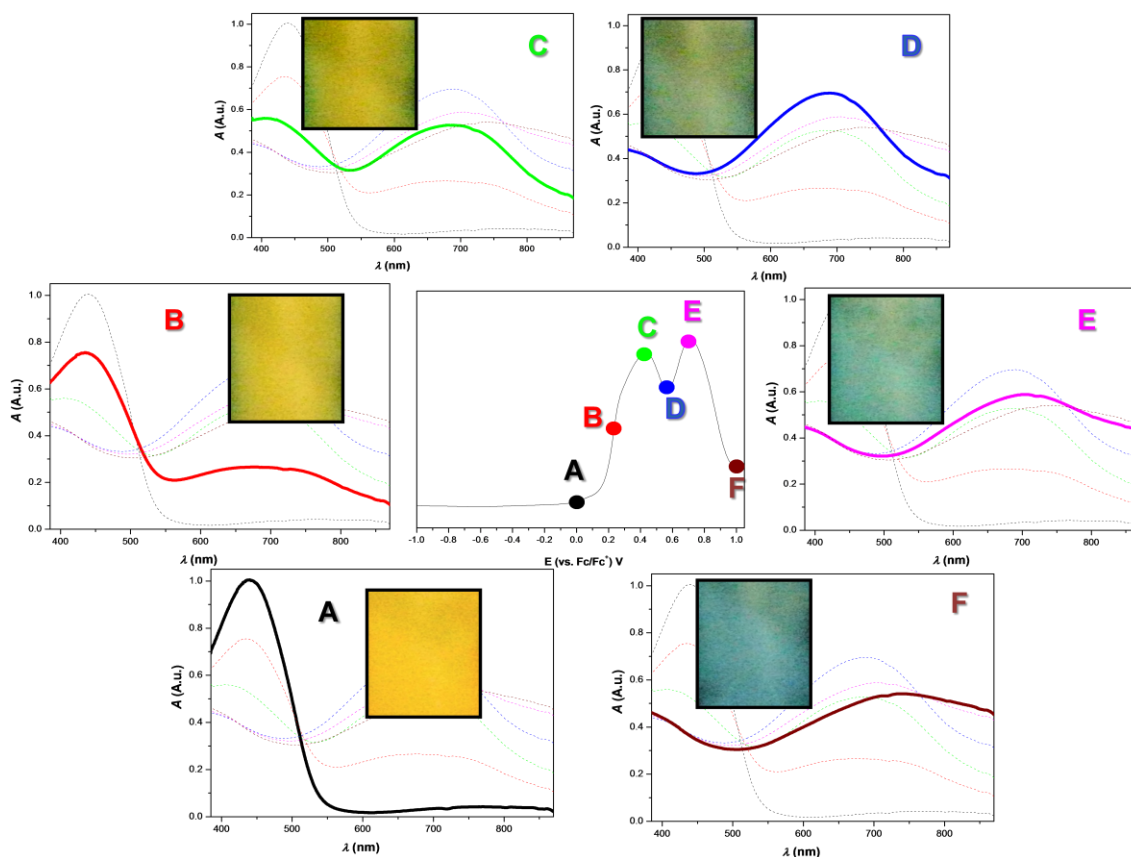


Woltamogram 10. Elektrochromizm poly-MB-3. Na woltamogramie zaznaczyłem potencjały przy których wykonano pomiar spectroelektrochemiczny, oraz wykonano zdjęcie (jako Inset na każdym wykresie).

Podobne właściwości elektrochromowe zarejestrowałem dla poly-MB-4 (Woltamogram 10, widmo 2). Tu również w zależności od potencjału przyłożonego barwa materiału zmienia się od żółtej (forma neutralna) poprzez zieloną, aż do niebieskiej.

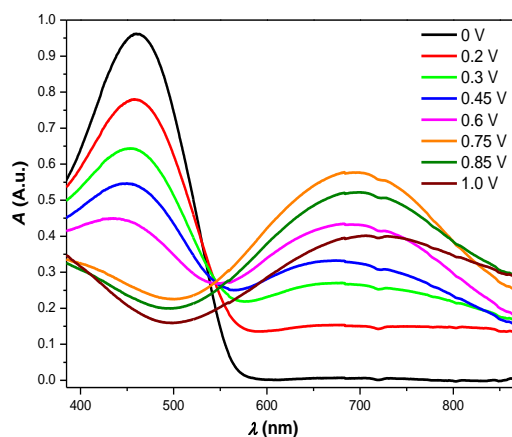


Widmo 2. Widma UV-vis dla poli-(MB-4) osadzonego na elektrodzie ITO podczas potencjostatycznego utleniania (przy potencjałach zaznaczonych na widmii).

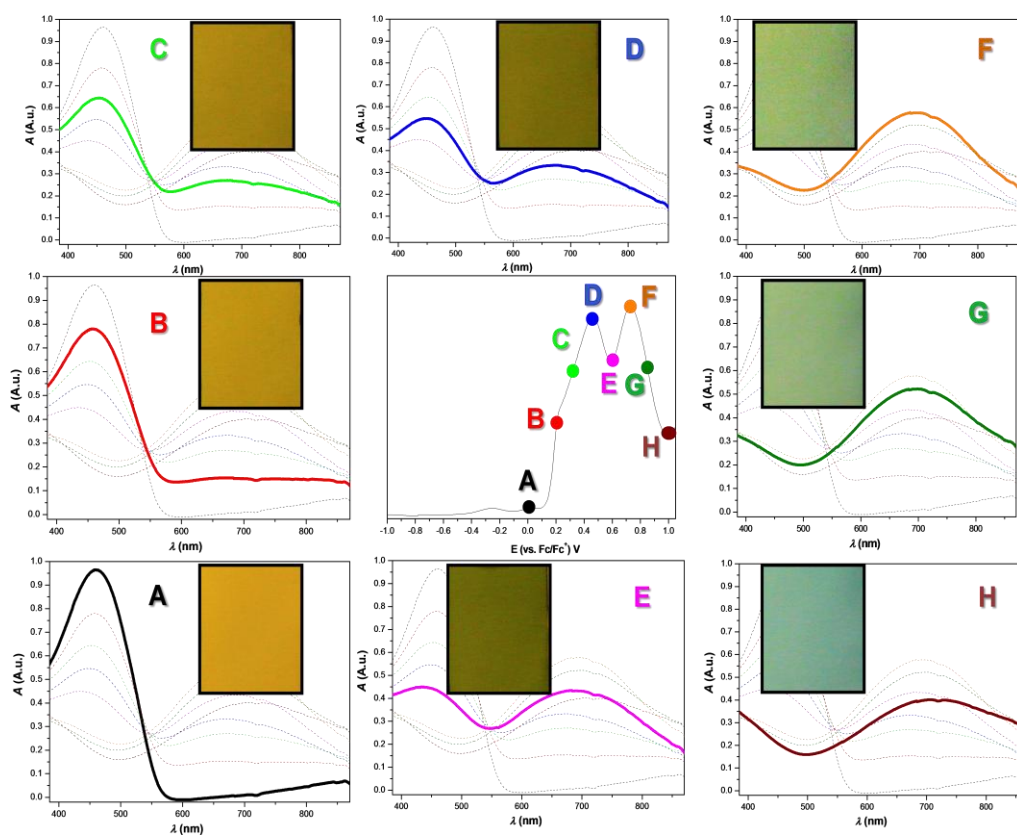


Woltamogram 11. Elektrochromizm poly-MB-4. Na woltamogramie zaznaczono potencjały przy których wykonano pomiar spectroelektrochemiczny, oraz wykonano zdjęcie (jako Inset na każdym wykresie).

W przypadku analogu zawierającego w swej strukturze dodatkowo podstawnik tiofen-2-ylowy w pozycji numer 3, sytuacja jest nieco inna. Poly-MB-5 cechuje się najniższą przerwą energetyczną ze wszystkich polimerów - onset pasma absorpcji wynosi 565 nm, co odpowiada 2.2 eV. Jak widać na zdjęciu A na Woltamogramie 12 odpowiada to barwie pomarańczowej. W miarę wzrostu potencjału układ przechodzi w formę o barwie brązowej, następnie zielonej i wreszcie jasno-niebieskiej.



Widmo 3. UV-vis poly-MB-5 podczas utlenienia (względem Fc/Fc+).



Woltamogram 12. Elektrochromizm poly-(MB-5). Na woltamogramie zaznaczono potencjały przy których wykonano pomiar spektroelektrochemiczny, oraz wykonano zdjęcia (jako Inset na każdym wykresie).

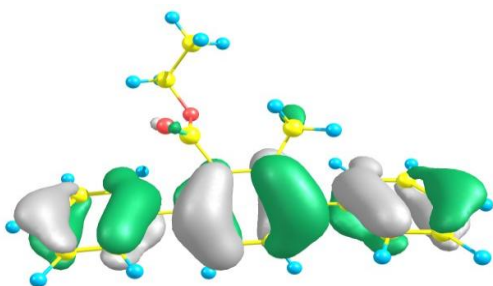
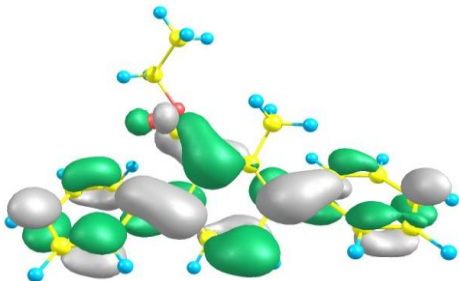
3.4.4. Obliczenia DFT

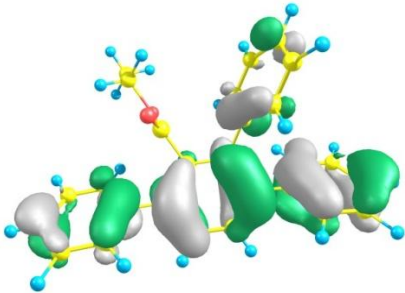
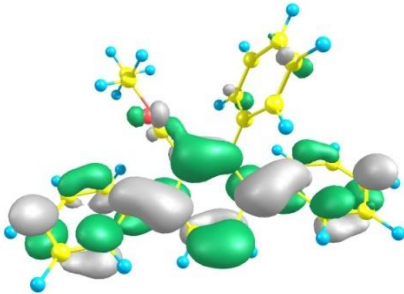
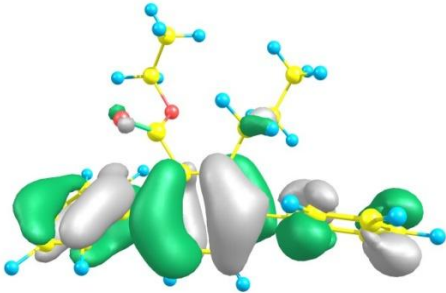
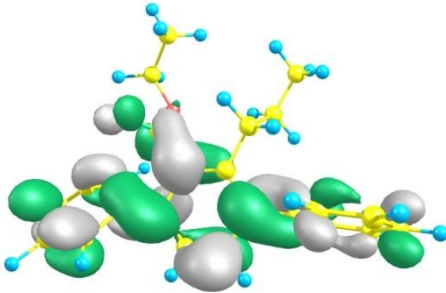
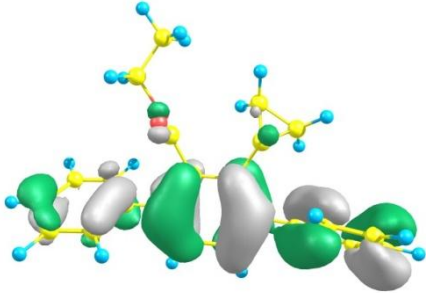
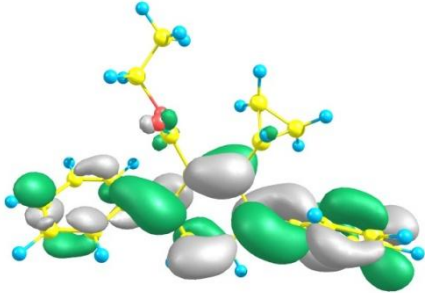
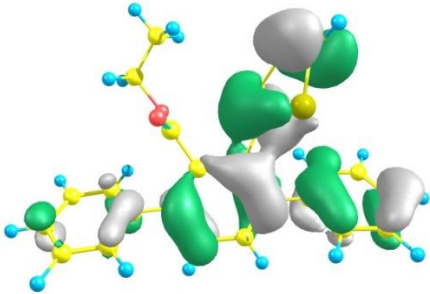
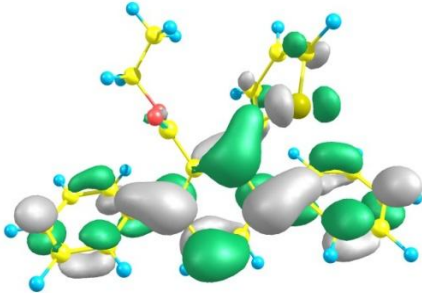
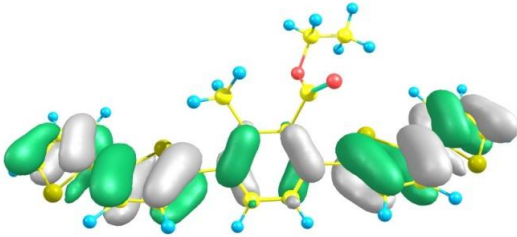
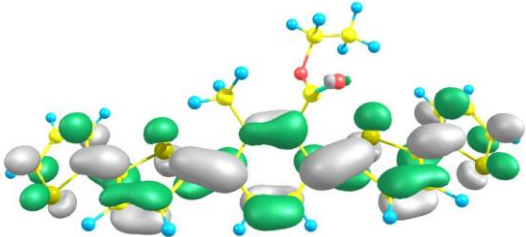
W niniejszej części podrozdziału zostały omówione wyniki obliczeń DFT dla zsyntezowanych tetrapodstawionych pochodnych benzeny. Obliczenia wykonano na komputerach Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego (<http://www.wcss.wroc.pl>), grant obliczeniowy Nr 18. Do obliczeń wykorzystano

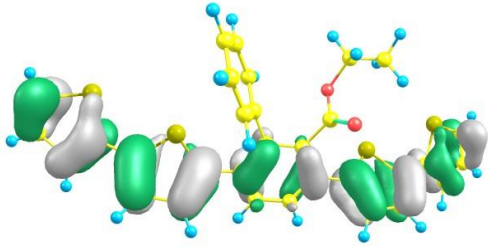
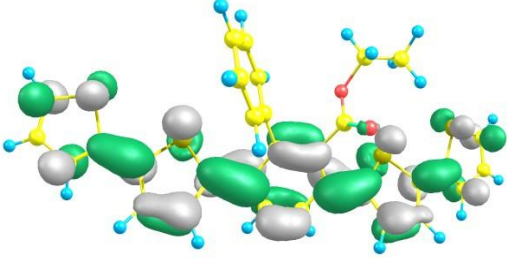
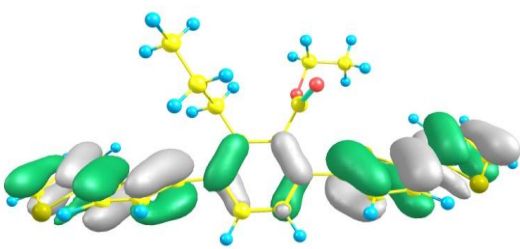
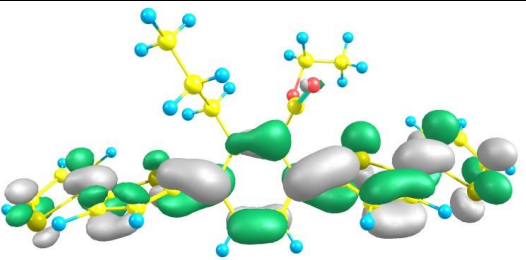
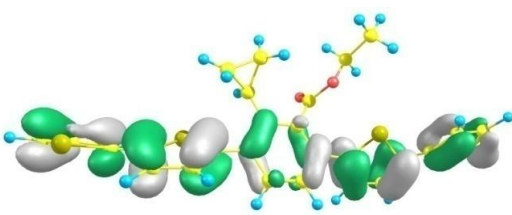
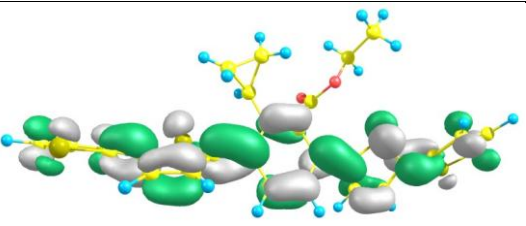
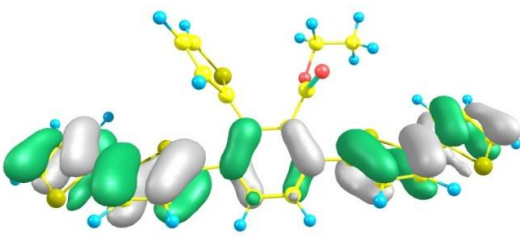
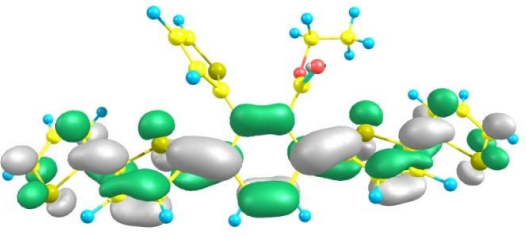
oprogramowanie Gaussian09, stosując funkcjonal B3LYP o bazie funkcyjnej 6-311+G dla wszystkich atomów w cząsteczce. W ramach zrealizowanych obliczeń wykonanych przez mgr Agatę Szłapa-Kula zoptymalizowano geometrię cząsteczek, określono kształt oraz położenie orbitali HOMO i LUMO, jak również obliczono wartości IP i EA. Wykonane obliczenia pozwalają na lepsze zrozumienie wyników doświadczalnych pochodzących z pomiarów elektrochemicznych, a przez to relacji pomiędzy strukturą a właściwościami otrzymanych związków.

W przypadku tetrapodstawionych pochodnych benzenu zawierających podstawniki fenyłowe (od MF-1 do MF-5) orbital HOMO zlokalizowany jest w większości na układzie elektronów π pierścieni fenyłowych. Dla MF-2 oraz MF-5 orbital HOMO jest również umiejscowiony na podstawnikach (fenyłowym i tiofen-2-yłowym) przy centralnym pierścieniu fenyłowym. Orbital LUMO dla omawianych związków obejmuje głównie antywiązące orbitale pierścieni fenyłowych z udziałem orbitali grup estrowych. Wyjątek stanowi tu pochodna MF-5 dla której orbital LUMO nie znajduje się na grupie estrowej, lecz na podstawniku tiofen-2-yłowym. Dla tetrapodstawionych pochodnych benzenu zawierających podstawniki 2,2'-bitiofen-5-yłowe (od MB-1 do MB-5) orbital HOMO obejmuje układ wiązań sprzężonych fragmentów 2,2'-bitiofen-5-yłowych, jak również centralny pierścień fenyłowy. LUMO jest zlokalizowany na antywiążących orbitalach π^* pierścienia fenyłowego oraz orbitalach układów 2,2'-bitiofen-5-yłowych. Poniżej w tabeli 2 przedstawiłem kształt oraz położenie orbitali HOMO i LUMO dla omawianych związków.

Tabela 2. Kształt oraz położenie orbitali HOMO i LUMO.

| | HOMO | LUMO |
|------|---|--|
| MF-1 |  |  |
| | E= -6.51 eV | E= -1.38 eV |

| | | |
|------|---|--|
| MF-2 |  |  |
| | E= -6.53 eV | E= -1.38 eV |
| MF-3 |  |  |
| | E= -6.56 eV | E= -1.30 eV |
| MF-4 |  |  |
| | E= -6.57 eV | E= -1.24 eV |
| MF-5 |  |  |
| | E= -6.41 eV | E= -1.46 eV |
| MB-1 |  |  |
| | E= -5.74 eV | E= -2.01 eV |

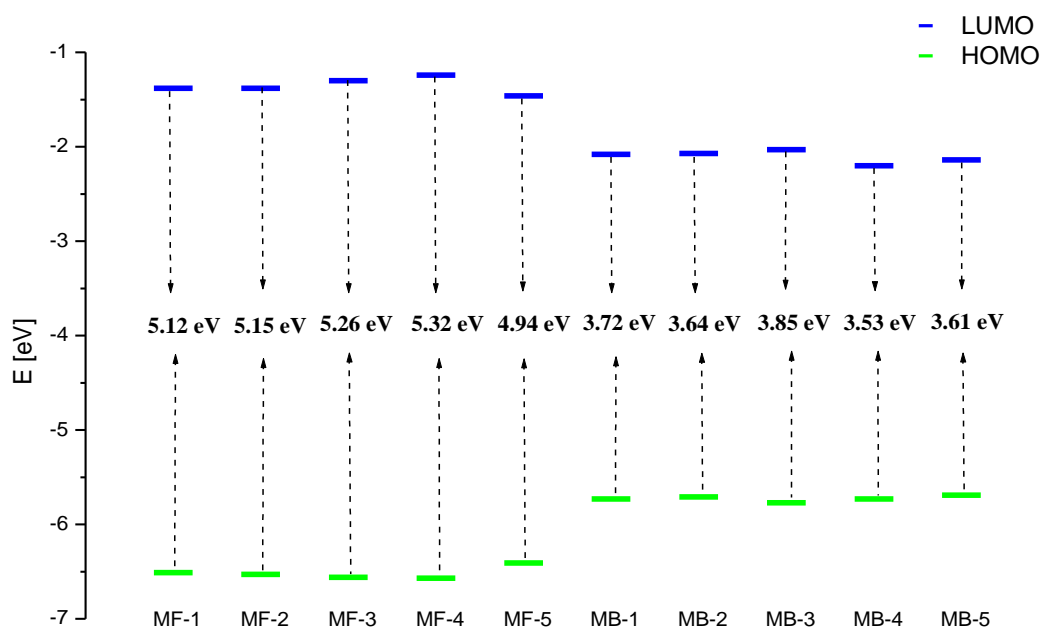
| | | |
|------|---|--|
| MB-2 |  |  |
| | E= -5.71 eV | E= -2.07 eV |
| MB-3 |  |  |
| | E= -5.79 eV | E= -1.94 eV |
| MB-4 |  |  |
| | E= -5.73 eV | E= -2.20 eV |
| MB-5 |  |  |
| | E= -5.71 eV | E= -2.09 eV |

W kolejnym kroku wyznaczono wartości energii przerwy energetycznej (E_g), a także EA i IP dla przedstawionych pochodnych benzenu. Obliczone wartości energii HOMO, LUMO, wielkości przerwy energetycznej oraz powinowactwa elektronowego i potencjału jonizacji zaprezentowałem w tabeli 3.

Tabela 3. Wartości energii HOMO, LUMO, przerwy energetycznej (Eg), EA i IP.

| Oznaczenie | HOMO [eV] | LUMO [eV] | Eg [eV] | IP (eV) | EA (eV) |
|------------|-----------|-----------|---------|---------|---------|
| MF-1 | -6.51 | -1.38 | 5.12 | 6.14 | 1.97 |
| MF-2 | -6.53 | -1.38 | 5.15 | 6.17 | 2.13 |
| MF-3 | -6.56 | -1.30 | 5.26 | 6.18 | 1.94 |
| MF-4 | -6.57 | -1.24 | 5.32 | 6.17 | 1.79 |
| MF-5 | -6.41 | -1.46 | 4.94 | 6.02 | 1.98 |
| MB-1 | -5.74 | -2.01 | 3.72 | 5.35 | 2.46 |
| MB-2 | -5.71 | -2.07 | 3.64 | 5.29 | 2.50 |
| MB-3 | -5.79 | -1.94 | 3.85 | 5.36 | 2.44 |
| MB-4 | -5.73 | -2.20 | 3.53 | 5.39 | 2.67 |
| MB-5 | -5.71 | -2.09 | 3.61 | 5.28 | 2.57 |

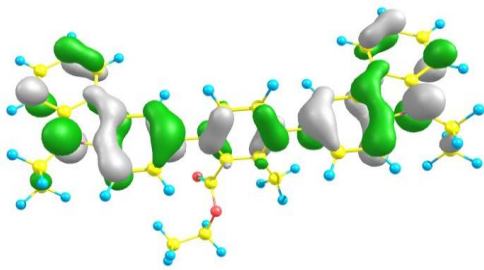
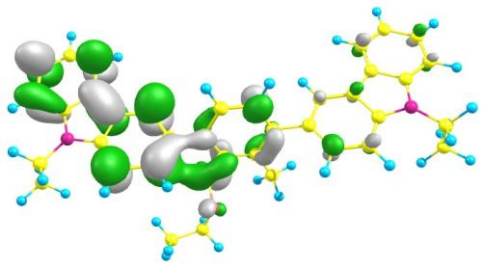
Analizując przedstawione wyniki możemy zauważyć, iż zmiana podstawnika fenylowego (w pozycjach 3 i 6) w cząsteczkach tetrapodstawionych pochodnych benzenu na podstawniki 2,2'-bitiofen-5-yłowe powoduje zmniejszenie przerwy energetycznej o ponad 1eV. Zależności te przedstawiłem na schemacie 34, poniżej. Podobnie dzieje się w przypadku wartości EA i IP.



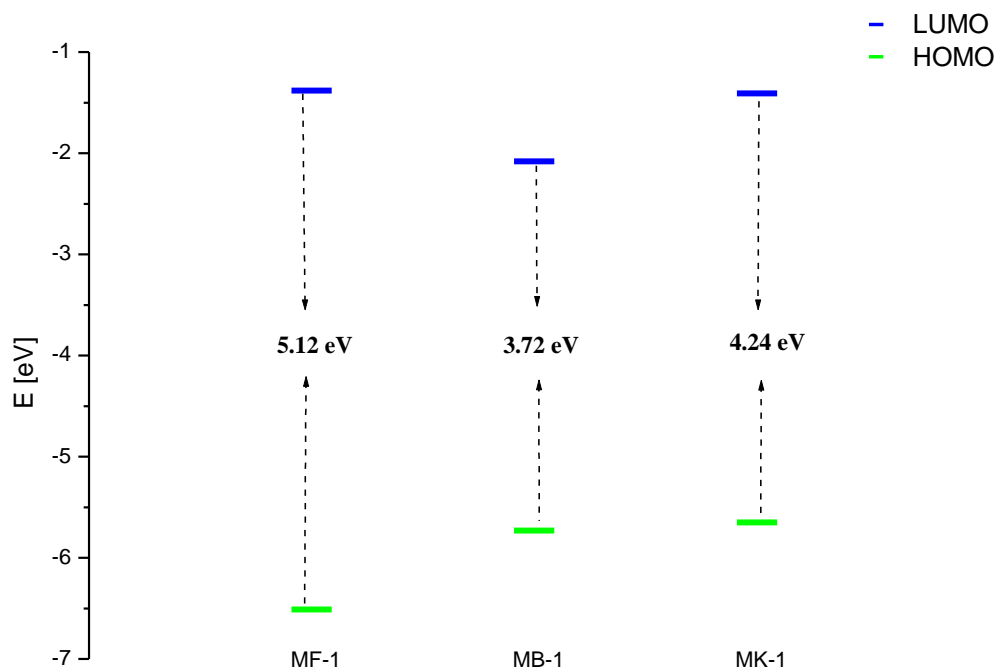
Schemat 34. Diagram poziomów energetycznych orbitali molekularnych dla otrzymanych związków (struktury związków zaprezentowałem na schemacie 30, 31 oraz 32)

Ponadto obliczenia zostały wykonane dla 1,4-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-3-metylo-2-etoksykarbonylobenzenu (MK-1). W tym przypadku orbital HOMO obejmuje przede wszystkim pierścień fenyłowy będący rdzeniem cząsteczki jak również motywy N-etylokarbazolowe. Z kolei orbital LUMO znajduje się głównie na jednym z dwóch podstawników N-etylokarbazolowych oraz na centralnym pierścieniu fenyłowym. Wartości obliczeń oraz położenie orbitali zaprezentowałem w tabeli 4.

Tabela 4. Kształt oraz położenie orbital HOMO i LUMO.

| | HOMO | LUMO | E _g [eV] |
|------|--|---|------------------------|
| MK-1 |  |  | 4.24 |
| | E= -5.65 eV | E= -1.41 eV | |

Dla wszystkich tetrapodstawionych pochodnych benzenu z podstawnikiem metylowym (MF-1, MB-1 oraz MK-1) wykonałem porównawczy diagram (Schemat 35). Co ciekawe, największą przerwę energetyczną charakteryzuje się pochodna MF-1, natomiast najmniejszą posiada MB-1. Rozważając związek MK-1 możemy zauważyć, iż w przypadku wartości energii orbitalu HOMO jest ona zbliżona do analogicznego orbitalu cząsteczki MB-1. Z kolei wartość energii LUMO MK-1 wykazuje podobieństwo do orbitalu LUMO MF-1.



Schemat 35. Diagram poziomów energetycznych orbitali molekularnych dla związków MF-1, MB-1 oraz MK-1.

Podsumowanie podrozdziału

Cykloaddycja [2+2+2] β -ketoestrów do alkinów jest reakcją jak dotąd poznaną w literaturze w niewielkim stopniu. Jednakże jest ona niezwykle atrakcyjną metodą syntezy tetrapodstawionych pochodnych benzenu. Odpowiedni dobór bloków budulcowych (alkinu lub β -ketoestru) umożliwia wprowadzenie do cząsteczki finalnej pochodnej benzenu określonych podstawników warunkujących oczekiwane właściwości. Za pośrednictwem alkinu z powodzeniem można wprowadzić do cząsteczki benzenu dwa podstawniki aromatyczne lub heteroaromatyczne znajdujące się w pozycjach para względem siebie. Ponadto wykorzystując odpowiednio sfunkcjonalizowane β -ketoestry można wprowadzać dodatkowy podstawnik alifatyczny, aromatyczny lub heteroaromatyczny. Co istotne, każda otrzymana tetrapodstawiona pochodna benzenu posiada również grupę estrową, która z powodzeniem może ulegać dalszym reakcjom. Warto również podkreślić, iż sama reakcja cykloaddycji [2+2+2] β -ketoestrów do alkinów nie wymaga ściśle beztlenowych i bezwodnych warunków reakcji, w odróżnieniu od wielu popularnych reakcji sprzęgania prowadzących do syntezy wielopodstawionych pochodnych benzenu. Katalizator cykloaddycji [2+2+2] ($[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$) jest tani (np. w porównaniu do katalizatorów

palladowych i innych), łatwo dostępny, a jego synteza jest prosta. Skalę syntezy omawianej cykloaddycji z powodzeniem można dostosować do potrzeb ponieważ przebiega ona w umiarkowanych warunkach temperaturowych, bez obecności rozpuszczalnika.

W wyniku przeprowadzonych badań otrzymałem w reakcji cykloaddycji [2+2+2] β -ketoestrów do alkinów szereg jak dotąd nieznanych w literaturze tetrapodstawionych pochodnych benzenu. Na szczególną uwagę zasługują pochodne benzenu od MB-1 do MB-5 lub MK-1 (których struktury zaprezentowałem na schemacie 32 i 33) zawierające dwa podstawniki 2,2'-bitiofen-5-yłowe lub dwa motywy N-etylokarbazolu, w pozycjach para względem siebie. Pochodne tego typu umożliwiają otrzymanie (w procesie elektropolimeryzacji), trwałych i stabilnych polimerów. Ponadto polimery te wykazują właściwości elektrochromowe, co jest bardzo rokujące w perspektywie dalszych badań, jak również aplikacji.

3.5. Pochodne 2-piranonu – reakcje cykloaddycji [2+1+2+1]

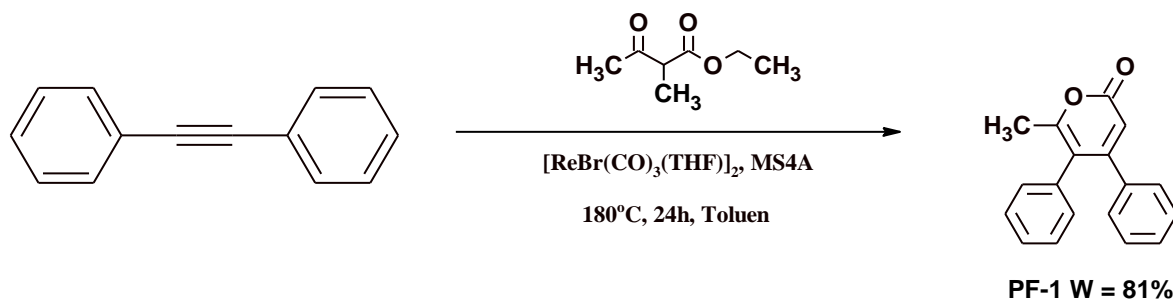
3.5.1. Synteza pochodnych 2-piranonu zawierających motywy fenylu lub 2,2'-bitiofenu

Pochodne 2-piranonu należą do grupy związków cieszących się coraz większym zainteresowaniem, ponieważ z powodzeniem znajdują zastosowanie jako bloki budulcowe w syntezie takich związków jak pochodne benzenu [66,67,83,115,116], naftalenu [67], antracenu [67], fluorantenu [117], a także wielu innych niezwykle interesujących cząsteczek [118-124]. Wiele z opisanych w literaturze pochodnych 2-piranonu wykazuje również aktywność biologiczną [125-128]. Jednakże jak dotąd nie pojawiły się doniesienia dotyczące wykorzystania pochodnych 2-piranonu jako potencjalnych prekursorów polimerów przewodzących.

Realizację niniejszych badań rozpocząłem od syntezy znanego w literaturze 6-metylo-4,5-difenylopiran-2-onu (PF-1), w reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] difenyloacetyleny do 2-metyloacetylooctanu etylu (Schemat 36). Celem tej syntezy było sprawdzenie warunków reakcji, a także powtarzalności wyników opisanych również przez Y. Kuninobu [65, 67]. W roli prekursora katalizatora zastosowałem $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$ z dodatkiem sproszkowanych sit molekularnych 4Å. Jako rozpuszczalnik wykorzystałem toluen, prowadząc reakcje przez 24h, w temperaturze 180°C. Postępy syntezy monitorowałem za pomocą chromatografii TLC. Zsyntezowaną pochodną 2-piranonu oczyściłem za pomocą chromatografii kolumnowej,

otrzymując 6-metylo-4,5-difenylopiran-2-on (PF-1) w postaci białego ciała stałego, a po rekrytalizacji w postaci bezbarwnych kryształów (Zdjęcie 12), z wydajnością 81%.

W przypadku syntezy wymienionego wyżej 6-metylo-4,5-difenylopiran-2-onu (PF-1) najlepszą temperaturą prowadzenia reakcji okazuje się temperatura 180°C. Obniżenie temperatury reakcji skutkuje spadkiem wydajności reakcji (temperatura 150°C – wydajność reakcji 62%). Najniższą temperaturą, w której reakcja ma miejsce jest temperatura 135°C, gdyż poniżej tej temperatury reakcja nie zachodzi praktycznie wcale (wydajność reakcji poniżej 5% - po wydzieleniu produktu). Zastosowanie w roli rozpuszczalnika reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] (przebiegającej w temperaturze 180°C) toluenu stwarza problemy syntetyczne, głównie związane z powiększaniem skali syntezowanych związków. Dlatego w następnym kroku przeprowadziłem eksperymenty mające na celu syntezę 6-metylo-4,5-difenylopiran-2-onu (PF-1) w reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] difenyloacetyleny do 2-metyloacetylooctanu etylu, z wykorzystaniem jako środowiska reakcji rozpuszczalnika o wyższej temperaturze wrzenia (niż toluen), takiego jak ksylen lub mezytylen. Syntezy te prowadziłem w temperaturze 180°C, w czasie 24h, stosując jako prekursor katalizatora $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$, z dodatkiem sproszkowanych sit molekularnych 4Å. Co ciekawe, zastosowanie jako rozpuszczalnika ksylenu, lub mezytylenu powoduje znaczny spadek wydajności reakcji. Stosując ksylen (mieszaninę izomerów) otrzymałem 6-metylo-4,5-difenylopiran-2-on (PF-1) z wydajnością 43%, natomiast wykorzystując mezytylen wydajność reakcji wynosiła 27%. Ponadto rozpuszczalniki o wysokiej temperaturze wrzenia trudniej usunąć z mieszaniny poreakcyjnej niż toluen, który z powodzeniem można odparować za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej.



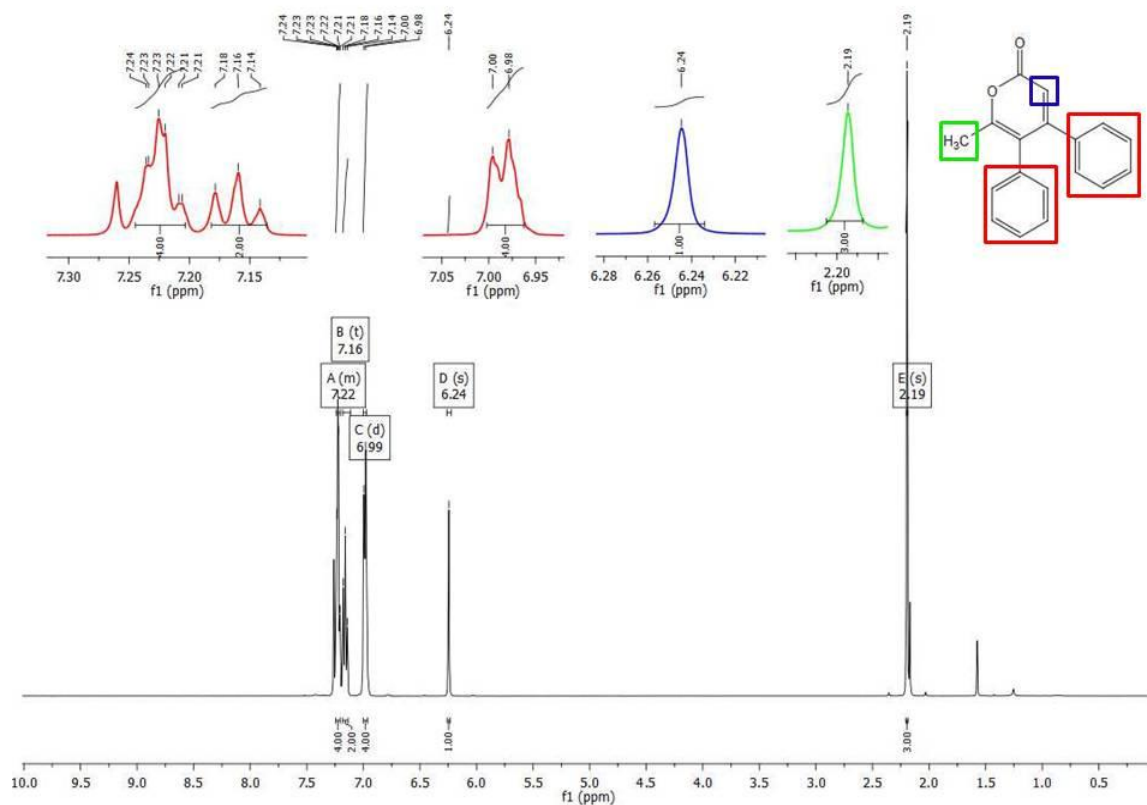
Schemat 36. Synteza 6-metylo-4,5-difenylopiran-2-onu (PF-1) w reakcji cykloaddycji [2+1+2+1]



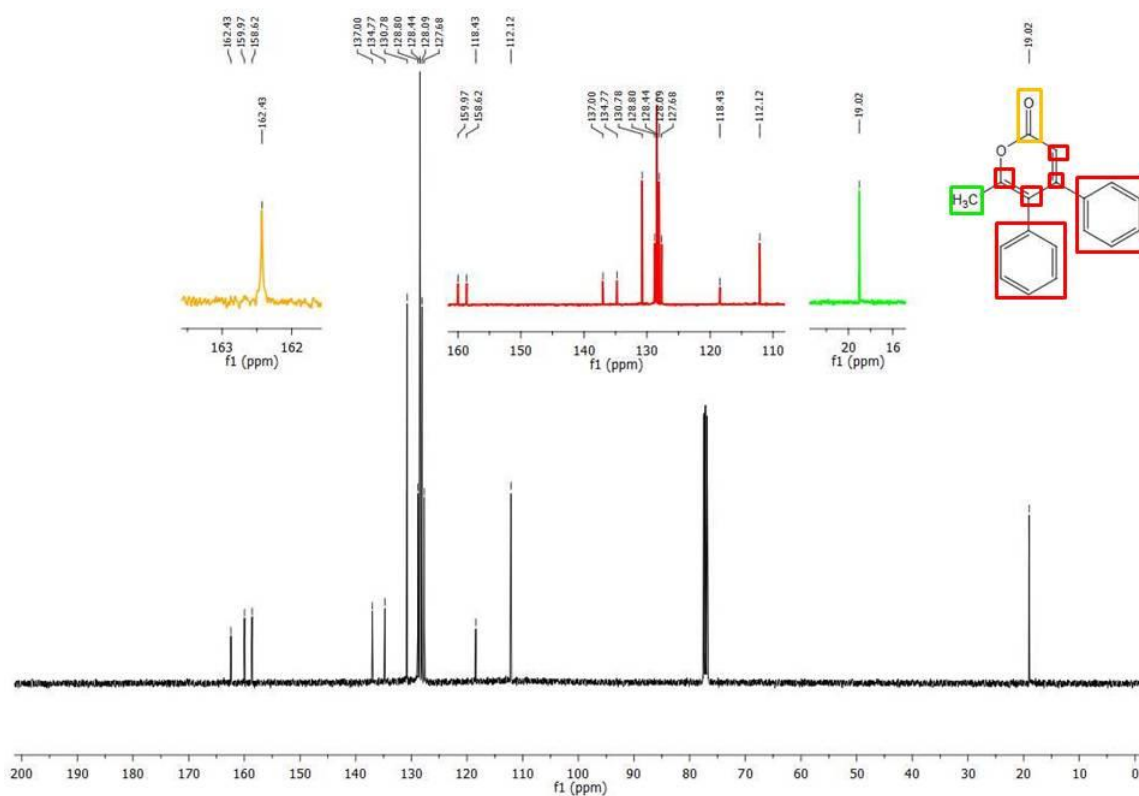
Zdjęcie 12. 6-metylo-4,5-difenylopiran-2-onu (PF-1) w postaci bezbarwnych kryształów

Poddając analizie widmo ^1H NMR dla zsyntezowanego 6-metylo-4,5-difenylopiran-2-onu (PF-1) możemy zauważyć charakterystyczny singlet (przy wartości 6.24 ppm), pochodzący od izolowanego proton umiejscowionego przy pierścieniu pochodnej 2-piranonu (w pozycji 3). Protony aromatyczne znajdujące się przy pierścieniach fenyłowych widzimy na widmie w postaci multipletu (przy wartości w przedziale 7.24 – 7.20 ppm), tripletu (przy wartości 7.16 ppm) oraz dubletu (przy wartości 6.99 ppm). Natomiast sygnał od grupy $-\text{CH}_3$ znajdującej się przy pierścieniu pochodnej 2-piranonu (w pozycji 6) obserwujemy w postaci intensywnego singletu (przy wartości 2.19 ppm). W przypadku widma ^{13}C NMR obserwujemy sygnały (w przedziale od 112 ppm do 163 ppm) pochodzące od atomów węgla znajdujących się w głównym pierścieniu omawianej pochodnej 2-piranonu, jak również w pierścieniach fenyłowych będących podstawnikami (w pozycji 4 i 5). Ponadto możemy zaobserwować sygnał od alifatycznego atomu węgla pochodzącego z omawianej wcześniej grupy metylowej, przy wartości 19.02 ppm.

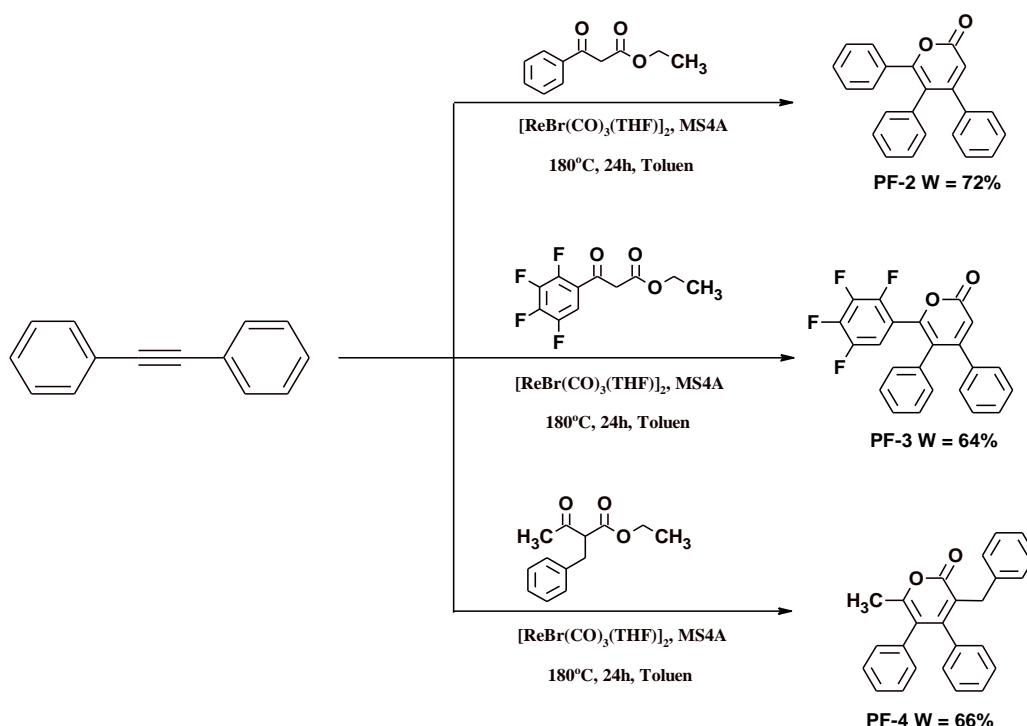
Widmo ^1H NMR dla 6-metylo-4,5-difenylopiran-2-onu (PF-1)



Widmo ^{13}C NMR dla 6-metylo-4,5-difenylopiran-2-onu (PF-1)



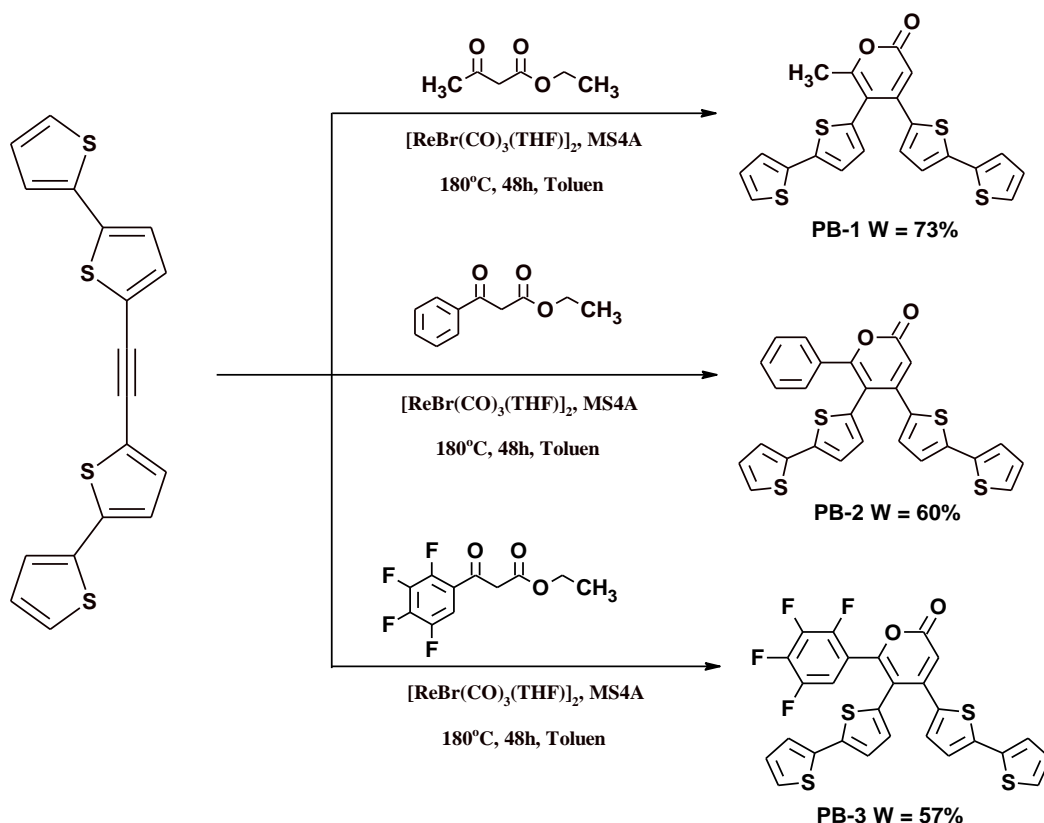
Kolejnym celem badawczym realizowanym przeze mnie w ramach niniejszego wątku było przeprowadzenie reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] z β -ketoestrami umożliwiającymi wprowadzenie do finalnej pochodnej 2-piranonu dodatkowego podstawnika fenyłowego, 2,3,4,5-tetrafluorofenyłowego, a także benzyłowego. Do tego celu wykorzystałem β -ketoestry dostępne handlowo, tj. benzoilooctan etylu, (2,3,4,5-tetrafluorobenzoilo)octan etylu, a także 2-benzyloacetylooctanu etylu. Wprowadzenie do struktury pochodnej 2-piranonu dodatkowego podstawnika fenyłowego, 2,3,4,5-tetrafluorofenyłowego lub benzyłowego z powodzeniem będzie modyfikowało właściwości otrzymywanych związków. Ze względu na wieloetapowość syntezy 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetyleny, tym samym wysoki koszt tego substratu, pierwsze próby wyżej wymienionych reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] z benzoilooctanem etylu, (2,3,4,5-tetrafluorobenzoilo)octanem etylu, a także 2-benzyloacetylooctanem etylu przeprowadziłem stosując w roli alkinu difenyloacetylen (Schemat 37). W roli prekursora katalizatora użyłem $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$ z dodatkiem sproszkowanych sit molekularnych 4Å. Gdy chodzi o warunki reakcji zastosowałem analogiczne jak w syntezie 6-metylo-4,5-difenylopiran-2-onu (PF-1). Wszystkie przeprowadzone przeze mnie syntezy pochodnych 2-piranonu zakończyły się powodzeniem. Zsyntezowane związki oczyściłem za pomocą chromatografii kolumnowej (faza stała – SiO_2), otrzymując trzy pochodne 2-piranonu, w postaci białych ciał stałych: 4,5,6-trifenylopiran-2-on (PF-2) z wydajnością 72%, 6-(2,3,4,5-tetrafluorofenylo)-4,5-difenylopiran-2-on (PF-3) z wydajnością 64%, jak również 6-benzylo-3-metylo-4,5-difenylopiran-2-on (PF-4) z wydajnością 66%. Otrzymane pochodne wraz z wydajnościami zaprezentowałem na schemacie 37.



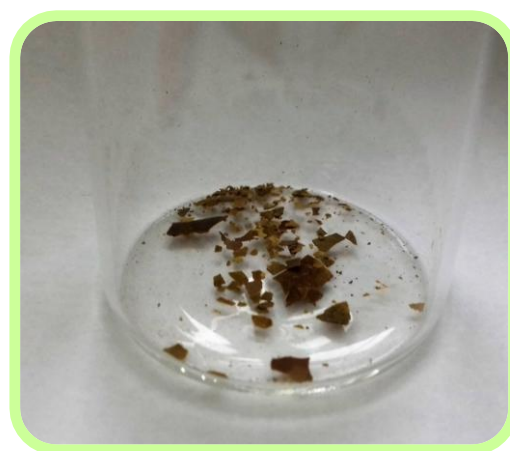
Schemat 37. Synteza pochodnych 2-piranonu w reakcji cykloaddycji [2+1+2+1]

Ostatnim celem badawczym założonym przeze mnie w niniejszym wątku była synteza związków docelowych, a więc pochodnych 2-piranonu z podstawnikami 2,2'-bitiofen-5-ylowymi. Wymienione wyżej cząsteczki otrzymałem w reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)acetylenem do trzech wybranych β -ketoestrów, tj. do benzoilooctanu etylu, (2,3,4,5-tetrafluorobenzoyl)ooctanu etylu, a także do 2-benzyloacetylooctanu etylu (Schemat 38). W przypadku prekursora układu katalitycznego z powodzeniem wykorzystałem $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$, z dodatkiem sproszkowanych sit molekularnych 4Å. Postępy reakcji monitorowałem za pomocą chromatografii TLC. Korzystne okazało się wydłużenie czasu reakcji z 24 godzin do 48 godzin. Po tym czasie bowiem nie obserwowałem w mieszaninach reakcyjnych β -ketoestrów. Najlepszą temperaturą prowadzenia reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] z 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)acetylenem jest podobnie jak w przypadku reakcji z difenyloacetylenem, temperatura 180°C. Otrzymane pochodne 2-piranonu z podstawnikami 2,2'-bitiofen-5-ylowymi oczyściłem za pomocą chromatografii kolumnowej (faza stała – SiO_2), stosując odpowiednio dobrany eluent dla każdego związku. Zsyntezowane związki uzyskałem w postaci żółtych ciał stałych z wydajnościami w przedziale od 57% do 73% (Schemat 38). Przeprowadzone badania były istotnym elementem realizacji projektu naukowego pod tytułem: „Innowacyjne materiały i nanomateriały z polskich źródeł renowacji i metali szlachetnych dla katalizy, farmacji i organicznej elektroniki” (finansowanego przez NCBiR). Konsorcjum realizujące: Instytut Metali Nieżelaznych z Gliwic (Lider), Uniwersytet

Śląski (4 zespoły z Instytutu Chemii i 1 zespół z Instytutu Fizyki), UAM w Poznaniu (jeden zespół), UMK w Toruniu (jeden zespół), Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych w Zabrze (jeden zespół), Partner Przemysłowy: Firma Syntal Chemicals Sp. z o.o. z Gliwic. Realizacja: 2014-2016. Wartość projektu: 8 550 000 PLN. Wartość zadania, w którym mieścił się niniejszy doktorat: 600 000 PLN.



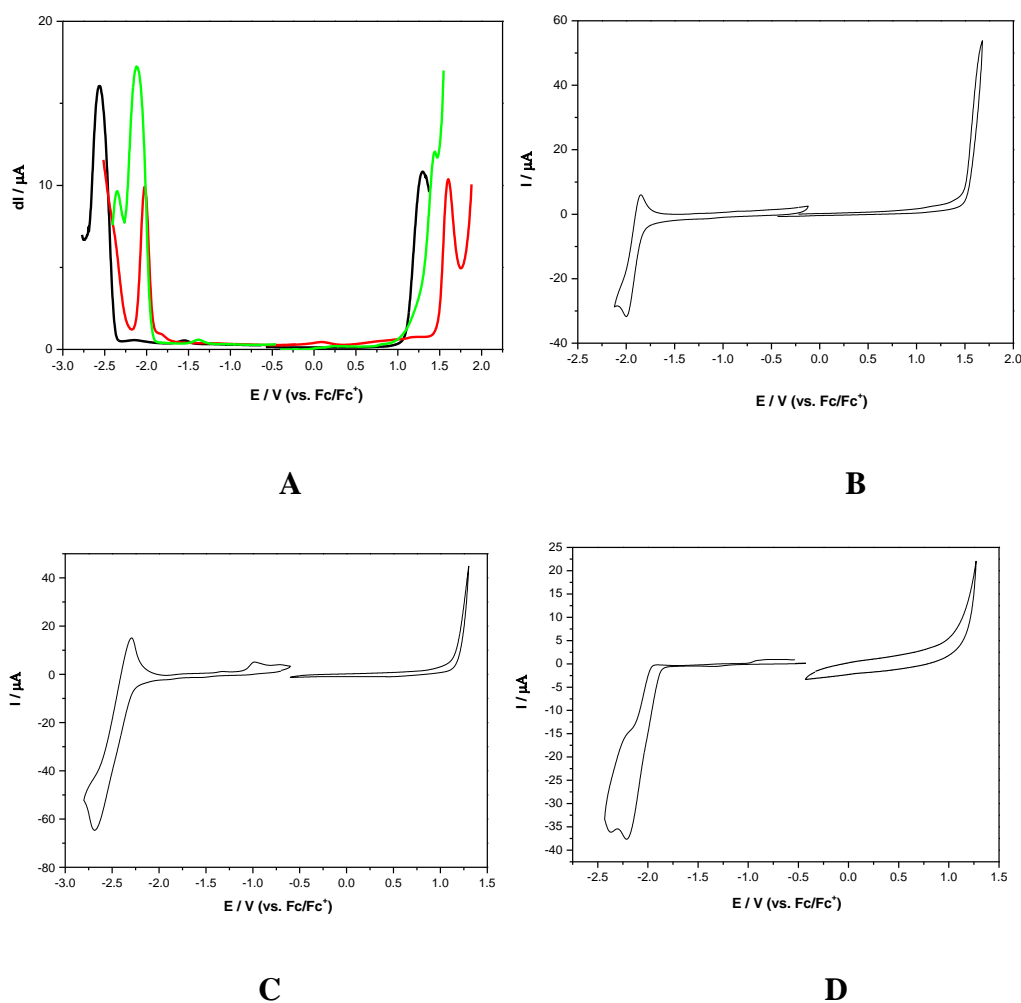
Schemat 38. Synteza pochodnych 2-piranonu z podstawnikami 2,2'-bitiofen-5-yłowymi w reakcji cykloaddycji [2+1+2+1]



Zdjęcie 13. 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-6-metylopiran-2-on (PB-1) w postaci żółtego ciała stałego

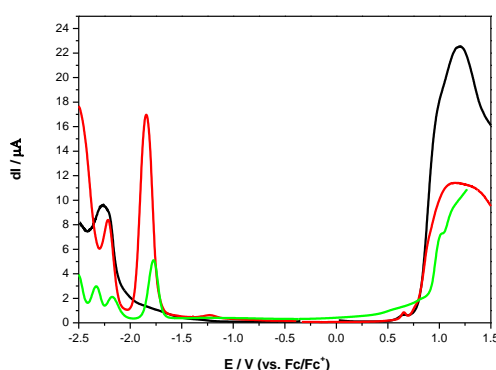
3.5.2. Badania właściwości elektrochemicznych

Po wydzieleniu w formie czystej związków należących do omawianej grupy, także i w tym przypadku przeprowadziłem serię pomiarów elektrochemicznych. W pierwszej kolejności przebadalem molekuły PF-1, PF-2 oraz PF-3 metodą DPV. Tak jak się spodziewałem PF-1 ulega redukcji zdecydowanie najtrudniej, bo dopiero przy potencjale -2.4 V (Woltamogram 13A), co jest oczywiście spowodowane obecnością elektronodonorowej grupy metylowej. Z kolei PF-2 i PF-3 ulegają procesowi elektrodowemu przy bardzo zbliżonym potencjale (odpowiednio przy -1.83 i -1.89V). Co jednak warto podkreślić, dla PF-3 udaje się również zarejestrować drugi pik redukcji, prawdopodobnie zachodzącej na silnie zubożonym w elektrony pierścieniu tetrafluorofenyłowym. Nieco inaczej wpływ podstawników wygląda w przypadku utleniania, które jest bardzo zbliżone dla PF-1 i PF-3 (co do wartości potencjału). Jest ono natomiast nieco utrudnione w przypadku PF-2.

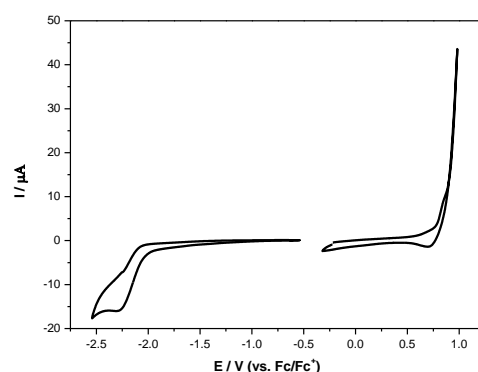


Woltamogram 13. Pomiar elektrochemiczny wykonany metodą: **A** DPV; **B** CV dla związku PF-1; **C** CV dla związku nr PF-2; **D** CV dla związku PF-3

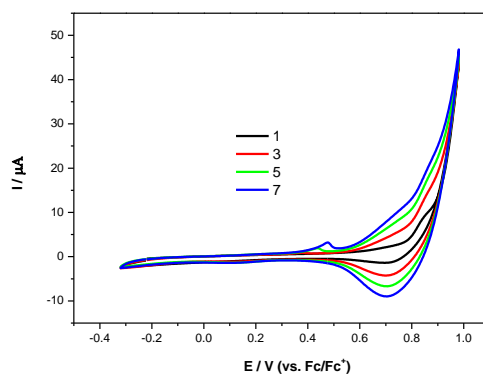
Dalszy etap badań dotyczył pomiarów kluczowych z punktu widzenia niniejszej pracy związków zawierających dwa podstawniki 2,2'-bitiofen-5-yłowe. Biorąc pod uwagę onsety pików redukcji tendencja jest podobna jak dla analogów fenyłowych - tj. PB-1 ulega temu procesowi najtrudniej bo przy potencjale -2.01 V (w porównaniu z -1.78V i -1.75V dla PB-2 i PB-3). Co interesujące, dla PB-2 zarejestrowano dwu- a dla PB-3 nawet czterostopniową redukcję. Następnie przeprowadzono próby polimeracji niniejszych związków. Każdorazowo zakończyły się one sukcesem - otrzymywano film odpowiedniego politiofenu na powierzchni elektrody. Co dziwne, w każdym przypadku potencjał pierwszego pików utlenienia jest bardzo zbliżony (dla PB-1 i PB-2 jest w zasadzie identyczny), natomiast dla PB-3 tylko nieco wyższy. A zatem dla tej grupy związków zamiana podstawnika metylowego na fenyłowy nie powoduje większych zmian charakteru elektronowego molekuly. Natomiast wprowadzenie pierścienia tetrafluorofenyłowego przynosi już wymierne zmiany w postaci podniesienia potencjału polimeryzacji o nieco ponad 100 mV. Również charakterystyka powstającego politiofenu jest nieco inna - o ile dla PB-1 i PB-2 odpowiedź układu podczas oddomieszkowywania jest podobna (jedno, nieco rozmyte pasmo), o tyle dla poli-PB-3 widać wyraźnie dwa dobrze wykształcone maksima.



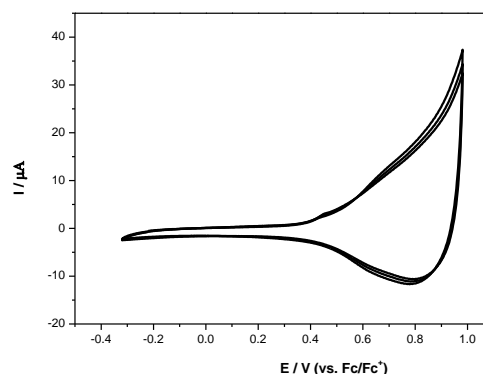
A



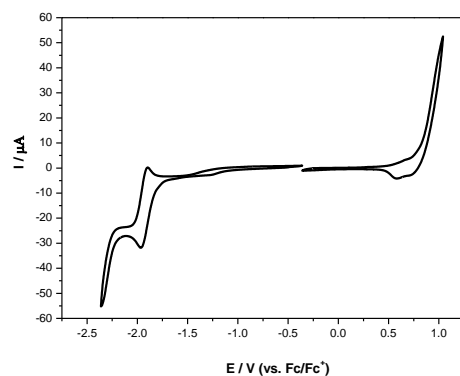
B



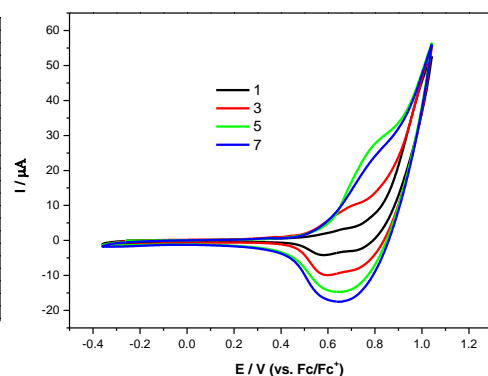
C



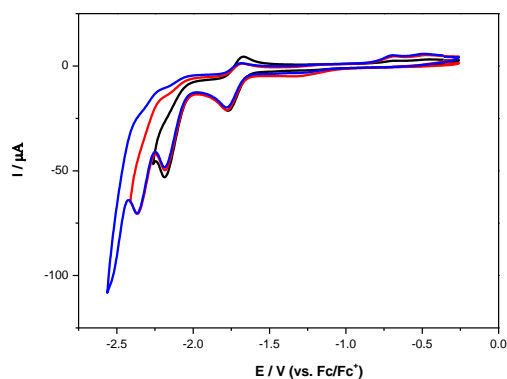
D



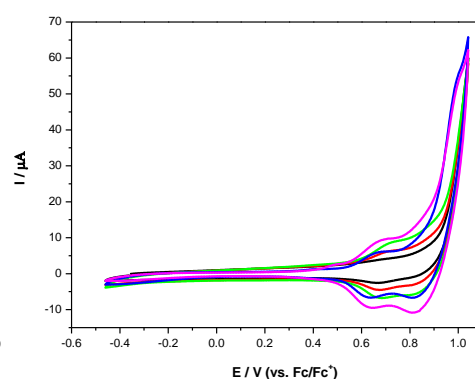
E



F



G



H

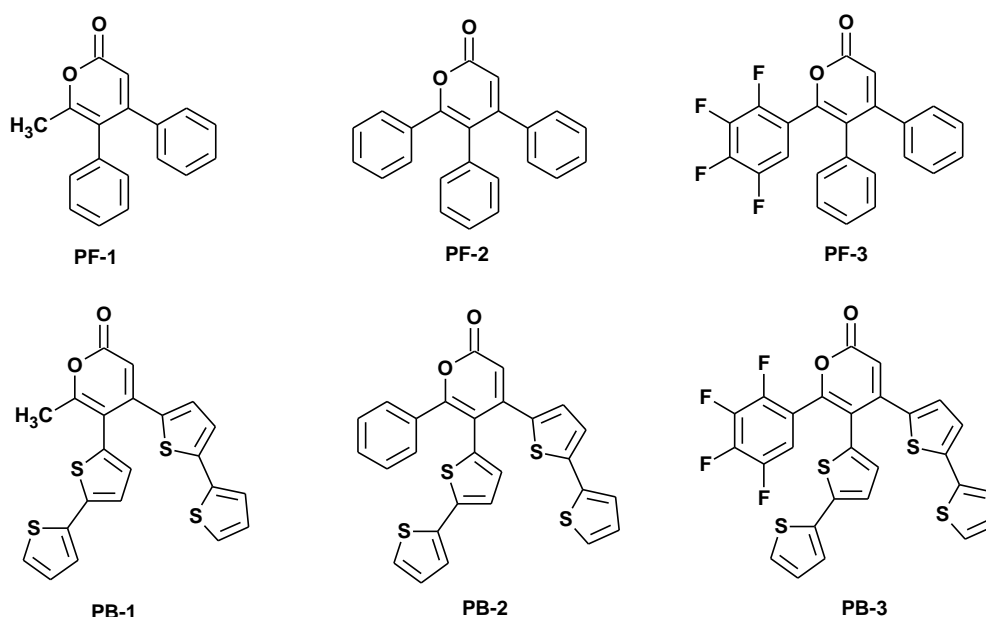
Woltamogram 14. Pomiar elektrochemiczny wykonany metodą: **A** DPV; **B** CV dla związku PB-1; **C** CV dla związku nr PB-1 (cyfra na woltamogramien oznacza numer skanu); **D** CV dla poli-(PB-1); **E** CV dla związku PB-2; **F** CV dla związku PB-2 **G** CV dla związku PB-3 **H** CV dla związku PB-3

Tabela 5. Właściwości elektrochemiczne omawianych związków

| Związek | $E_{\text{ox(CV)}}$ | $E_{\text{ox(DPV)}}$ | $E_{\text{red(CV)}}$ | $E_{\text{red(DPV)}}$ | IP [eV] ¹ | EA[eV] ² | $E_{\text{g el}}$ [eV] ³ | $E_{\text{g (DFT)}}$ [eV] |
|-------------|---------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| PF-1 | 1.1 | 1.01 | -2.28 | -2.40 | -6.2 | -2.82 | 3.38 | 4.42 |
| PF-2 | 1.4 | 1.45 | -1.83 | -1.89 | -6.5 | -3.27 | 3.23 | 4.09 |
| PF-3 | 1.04 | 1.14 | -1.89 | -1.90 | -6.14 | -3.21 | 2.93 | 4.23 |

| | | | | | | | | |
|-------------|------|------|---------------------------------|----------------------------------|-------|-------|------|------|
| PB-1 | 0.77 | 0.77 | -2.01 | -2.11 | -5.87 | -3.09 | 2.78 | 4.52 |
| PB-2 | 0.76 | 0.77 | -1.83 -2.23 | -1.7 -2.09 | -5.86 | -3.27 | 2.59 | 3.46 |
| PB-3 | 0.91 | 0.89 | -1.7 -2.03 -2.27 -2.44 | -1.69 -2.05 -2.25 -2.41 | -6.01 | -3.4 | 2.61 | 3.34 |

¹HOMO= -5,1-E_{CVox}; ²LUMO= -5,1-E_{CVred}; ³E_g= E_{ox} (onset) - E_{red} (onset)



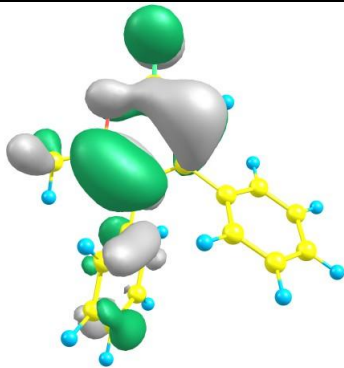
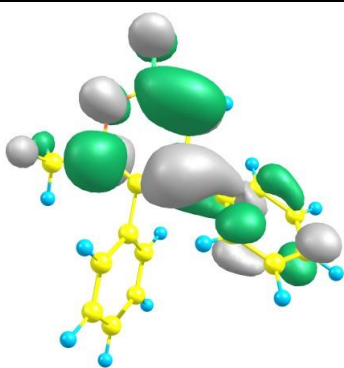
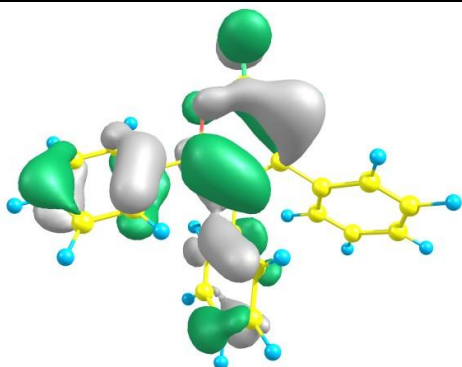
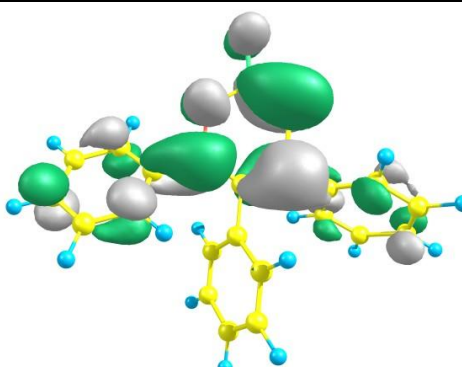
Rysunek 2. Struktury omawianych pochodnych 2-piranonu

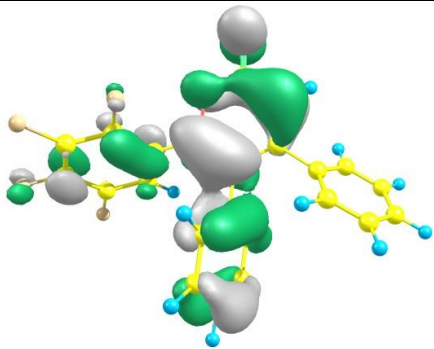
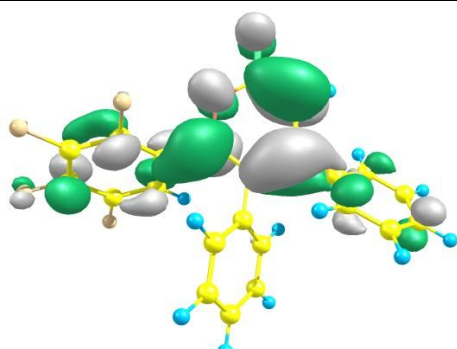
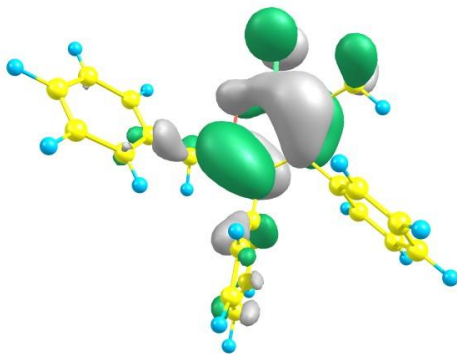
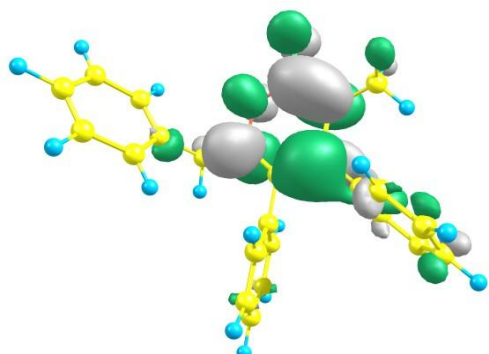
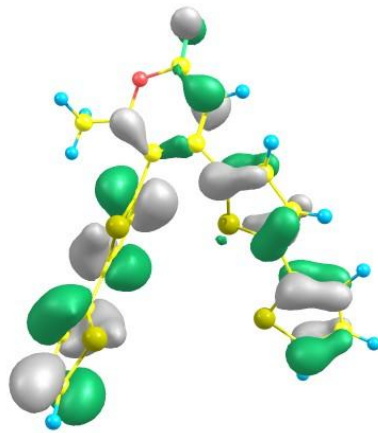
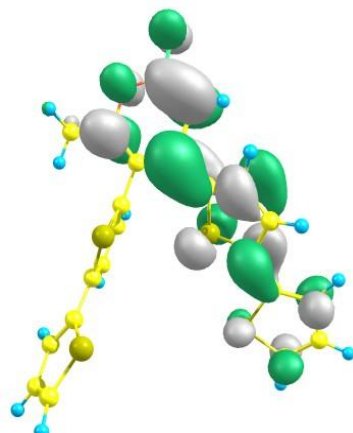
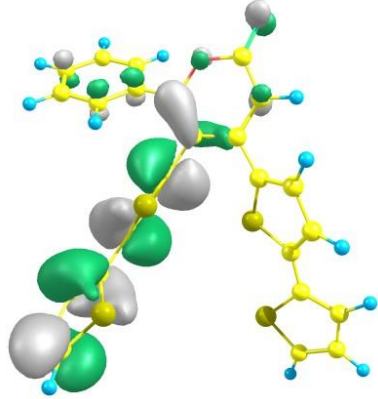
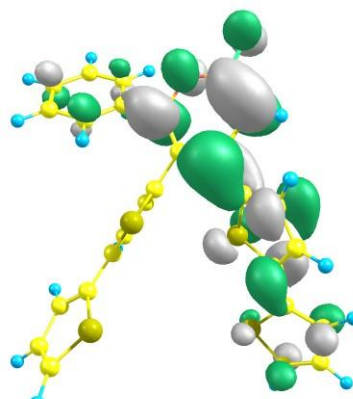
3.5.3. Obliczenia DFT

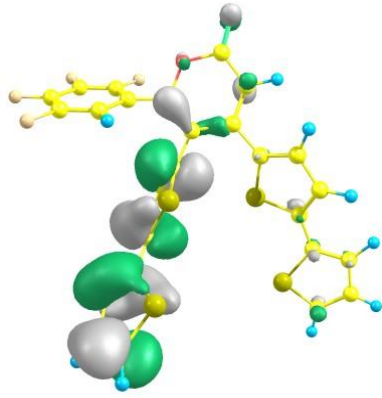
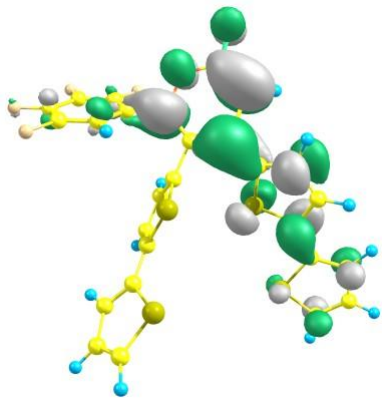
W niniejszej części podrozdziału zostały omówione wyniki obliczeń DFT dla zsyntezowanych pochodnych 2-piranonu. Obliczenia wykonano na komputerach Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego (<http://www.wcss.wroc.pl>), grant obliczeniowy Nr 18. Do obliczeń wykorzystano oprogramowanie Gaussian09. W przypadku funkcjonału zastosowano B3LYP o bazie funkcyjnej 6-311+G dla wszystkich atomów w cząsteczce. W ramach obliczeń wykonanych przez mgr Agatę Szłapa-Kula zoptymalizowano geometrię cząsteczek, określono kształt oraz położenie orbitali HOMO i LUMO. Wykonane obliczenia pozwalają na lepsze zrozumienie wyników doświadczalnych pochodzących z pomiarów elektrochemicznych, a przez to relacji pomiędzy strukturą a właściwościami otrzymanych związków.

Dla pochodnych 2-piranonu z podstawnikami fenyłowymi (od PF-1 do PF-4) orbital HOMO znajduje się na układzie elektronów π centralnego pierścienia 2-piranonu oraz grupie karbonylowej. Ponadto orbital HOMO obejmuje również elektrony π podstawnika fenyłowego w pozycji 5 oraz podstawnik w pozycji 6. LUMO usytuowane jest na tych samych fragmentach cząsteczki za wyjątkiem podstawnika fenyłowego w pozycji 5 (występuje na podstawniku w pozycji 4). Warto zauważyć, iż wprowadzenie dodatkowego podstawnika $-\text{CH}_3$ w pozycji 3 dla PF-4 powoduje, że orbitale HOMO jak i LUMO nie obejmują całego podstawnika benzyłowego w pozycji 6. W przypadku pochodnych 2-piranonu zawierających podstawniki 2,2'-bitiofen-5-yłowe (PB-1 do PB-3) orbital HOMO umiejscowiony jest na układzie wiązań sprzężonych fragmentu 2,2'-bitiofen-5-yłowego w pozycji 5 oraz na układzie elektronów π centralnego pierścienia 2-piranonu wraz z grupą karbonylową. Wyjątek stanowi tu pochodna PB-1 w której orbital HOMO występuje również na podstawniku 2,2'-bitiofen-5-yłowym w pozycji 4. Natomiast LUMO zlokalizowany jest na całej cząsteczce poza podstawnikiem 2,2'-bitiofen-5-yłowym w pozycji 5. Poniżej w tabeli 6 przedstawiłem kształt oraz położenie orbitali HOMO i LUMO dla omawianych związków.

Tabela 6. Kształt oraz położenie orbital HOMO i LUMO

| | HOMO | LUMO |
|------|---|--|
| PF-1 |  |  |
| | E= -6.58 eV | E= -2.16 eV |
| PF-2 |  |  |
| | E= -6.43 eV | E= -2.34 eV |

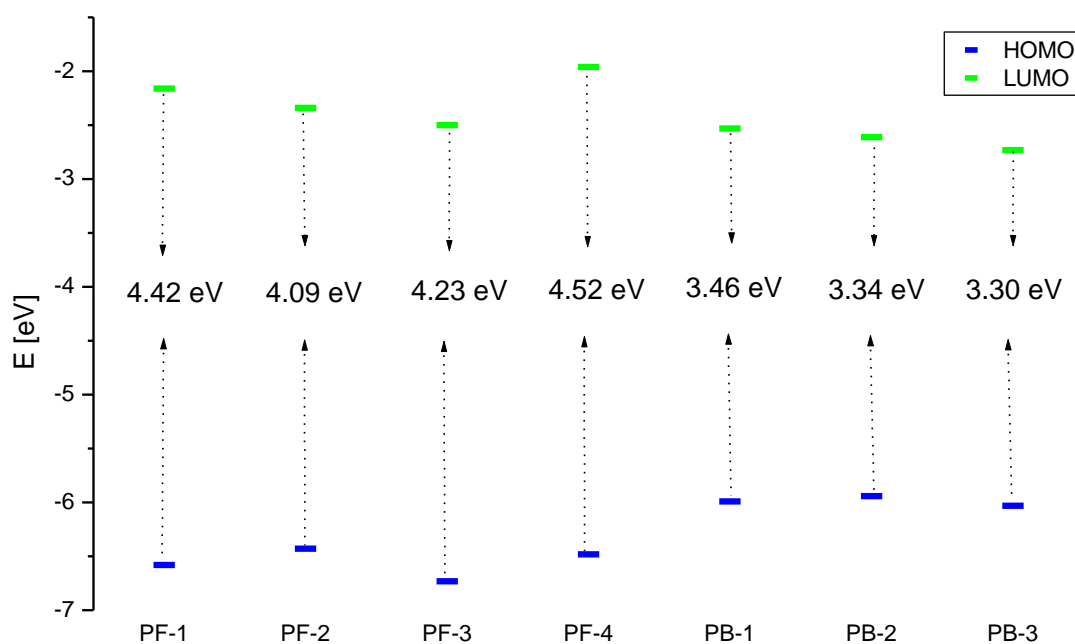
| | | |
|------|---|--|
| PF-3 |  |  |
| | E= -6.73 eV | E= -2.50 eV |
| PF-4 |  |  |
| | E= -6.48 eV | E= -1.96 eV |
| PB-1 |  |  |
| | E= -5.99 eV | E= -2.53 eV |
| PB-2 |  |  |
| | E= -5.94 eV | E= -2.61 eV |

| | | |
|------|---|--|
| PB-3 |  |  |
| | E= -6.03 eV | E= -2.73 eV |

Wartości energii obliczeń dla orbitali HOMO, LUMO oraz wartości przerwy energetycznej (E_g), zaprezentowałem w tabeli 7. Uzyskane wyniki przedstawiłem również na schemacie 39. Analizując przedstawione wyniki możemy zauważyć, iż zmiana podstawników fenylowych (w pozycjach 4 i 5) w cząsteczkach pochodnych 2-piranonów na podstawniki 2,2'-bitiofen-5-yłowe powoduje zmniejszenie przerwy energetycznej o około 1eV. Wartym uwagi jest fakt, iż dla związku PF-4 zastąpienie –H (w pozycji 3) na grupę –CH₃ powoduje wzrost wartości energii orbitalu LUMO, w wyniku czego zwiększa się przerwa energetyczna dla tej pochodnej.

Tabela 7. Wartości energii orbitali HOMO, LUMO oraz przerwy energetycznej (E_g).

| Oznaczenie | HOMO [eV] | LUMO [eV] | E_g [eV] |
|------------|-----------|-----------|------------|
| PF-1 | -6.58 | -2.16 | 4.42 |
| PF-2 | -6.43 | -2.34 | 4.09 |
| PF-3 | -6.73 | -2.50 | 4.23 |
| PF-4 | -6.48 | -1.96 | 4.52 |
| PB-1 | -5.99 | -2.53 | 3.46 |
| PB-2 | -5.94 | -2.61 | 3.34 |
| PB-3 | -6.03 | -2.73 | 3.30 |



Schemat 39. Diagram poziomów energetycznych orbitali molekularnych dla otrzymanych związków

Podsumowanie podrozdziału

Cykloaddycja [2+1+2+1] β -ketoestrów do alkinów jest niezwykle interesującą metodą otrzymywania pochodnych 2-piranonu. Wyżej wymieniona reakcja nie wymaga ściśle beztlenowych i bezwodnych warunków, w odróżnieniu od wielu metod syntezy pochodnych 2-piranonu, opisanych w literaturze. Odpowiedni dobór substratów (alkinu lub β -ketoestru) umożliwia wprowadzenie do finalnej pochodnej określonych podstawników warunkujących oczekiwane właściwości. Za pośrednictwem alkinu z powodzeniem można wprowadzić do cząsteczki 2-piranonu dwa podstawniki aromatyczne lub heteroaromatyczne znajdujące się w pozycjach orto względem siebie. Ponadto wykorzystując odpowiednio sfunkcjonalizowane β -ketoestry można wprowadzać dodatkowe podstawniki alifatyczne lub aromatyczne. Dodatkową zaletą reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] β -ketoestrów do alkinów jest wysoka regioselektywność, a także często wysokie wydajności reakcji.

Podczas prowadzonych badań otrzymałem na drodze reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] szereg 2-piranonów zawierających podstawniki fenyłowe w pozycjach orto względem siebie (PF-1 – PF-4), a także grupę pochodnych 2-piranonu posiadających dwa motywy 2,2'-bitiofen-5-yłowe, również w pozycjach orto względem siebie (PB-1 – PB-3). Dla wszystkich

otrzymanych cząsteczek przeprowadziłem badania elektrochemiczne. Ponadto dla pochodnych (PB-1 – PB-3) zawierających w swej strukturze dwa fragmenty elektropolimeryzowalne przeprowadziłem próby polimeryzacji. Co warto podkreślić, z powodzeniem udało się otrzymać (w procesie elektropolimeryzacji) nowe politiofeny, zawierające w łańcuchu polimeru motywy 2-piranonów.

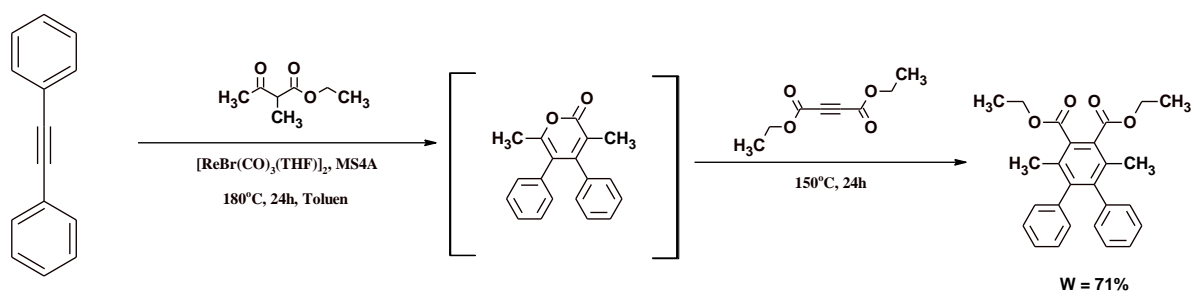
3.6. Penta- i heksapodstawione pochodne benzenu - cykloaddycja [2+1+2+1] połączona z reakcją Dielsa-Aldera [4+2]

3.6.1. Synteza wielopodstawionych pochodnych benzenu zawierających motywy fenyłowe lub 2,2'-bitiofenowe

Synteza wielopodstawionych pochodnych benzenu cieszy się w literaturze niezwykle dużym zainteresowaniem. Dlatego trudno jest wymienić nawet część doniesień literaturowych dotyczących tego typu reakcji. Niezwykle ciekawą alternatywą dla wielu metod syntezy pochodnych benzenu, stają się reakcje cykloaddycji Dielsa-Aldera [4+2] alkinów do pochodnych 2-piranonu. W przypadku syntezy 2-piranonów w reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] (opisanej przeze mnie w podrozdziale 3.5) istnieje możliwość połączenia jej z wyżej wymienioną reakcją Dielsa-Aldera [4+2]. W tym wariantcie syntezy pochodna 2-piranonu (po zakończonej cykloaddycji [2+1+2+1]) nie jest wyodrębniana ze środowiska reakcji, natomiast dodatek drugiego alkinu pozwala zrealizować reakcję Dielsa-Aldera [4+2], prowadzącą do otrzymania pochodnej benzenu. Zagadnienie syntezy wielopodstawionych pochodnych benzenu w reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] połączonej z reakcją Dielsa-Aldera [4+2] zostało opisane w niewielkim stopniu [65, 67]. Jednakże otwiera ono nowe możliwości w syntezie jak dotąd nieznanymi związków o oczekiwanych właściwościach (np. elektrochemicznych).

Prace badawczą w tym wątku rozpocząłem od otrzymania znanego w literaturze 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzenu (RF-1). Celem tej syntezy było sprawdzenie warunków reakcji, a także powtarzalności wyników opisanych w literaturze. Wspomniany wcześniej 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen (RF-1) otrzymałem w reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] difenyloacetyleny do 2-metyloacetylooctanu etylu (bez wyodrębniania pochodnej 2-piranonu), połączonej z reakcją Dielsa-Aldera [4+2] z drugim alkinem, jakim był acetylenodikarboksylan dietylu (Schemat 40). Reakcję cykloaddycji [2+1+2+1] przeprowadziłem w oparciu o wyniki badań opisane przeze mnie we wcześniejszym podrozdziale 3.5 (dotyczącym syntezy pochodnych 2-piranonu w reakcjach

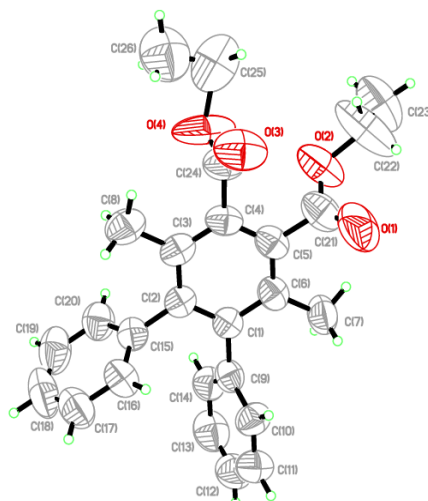
cykloaddycji [2+1+2+1]). Z powodzeniem w roli prekursora katalizatora (dla reakcji cykloaddycji [2+1+2+1]) zastosowałem $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$ z dodatkiem sproszkowanych sit molekularnych 4Å. Jako rozpuszczalnik wykorzystałem toluen, prowadząc reakcje przez 24h, w temperaturze 180°C. Po zakończeniu reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] (monitorowanej przeze mnie za pomocą chromatografii TLC) mieszaninę reakcyjną ochłodziłem do temperatury pokojowej, a następnie dodałem do niej acetylodikarboksyalu dietylu. Dodatek alkinu do mieszaniny reakcyjnej zawierającej pochodną 2-pyranonu, a także wzrost temperatury mieszaniny do 150°C rozpoczynał reakcję Dielsa-Aldera [4+2] (z ekstruzją CO_2), którą prowadziłem przez 24h utrzymując temperaturę 150°C (postępy reakcji również monitorowałem za pomocą chromatografii TLC). Po zakończeniu reakcji Dielsa-Aldera zsyntezowaną heksapodstawioną pochodną benzenu oczyściłem za pomocą chromatografii kolumnowej, otrzymując 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen (RF-1) w postaci białego ciała stałego, a po rekrytalizacji w postaci białych kryształów (Zdjęcie 14), z wydajnością 71%. Co ciekawe otrzymane kryształy spełniały wymagania rentgenowskiej analizy strukturalnej i zostały zmierzone (Rysunek 1) przez Pana dr hab. prof. UŚ Jana Grzegorza Małeckiego.



Schemat 40. Synteza 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzenu (RF-1) w reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] połączonej z reakcją Dielsa-Aldera [4+2]



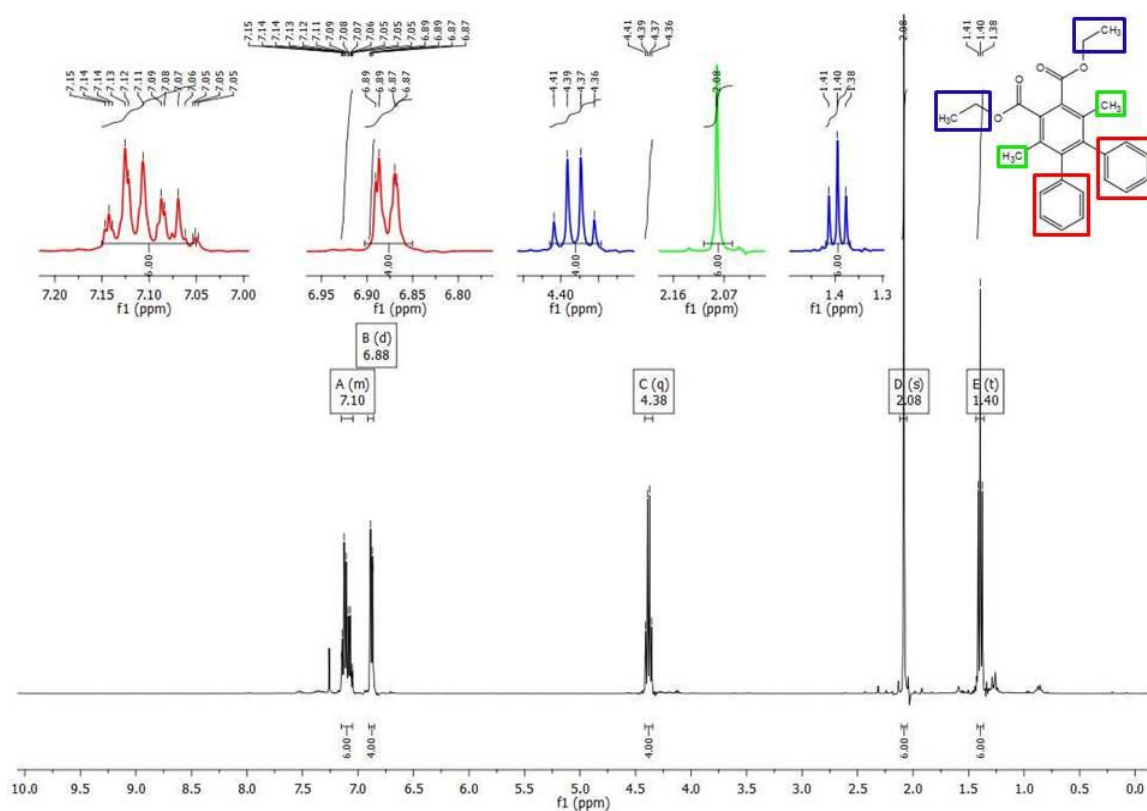
Zdjęcie 14. 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzenu (RF-1) w postaci białych kryształów



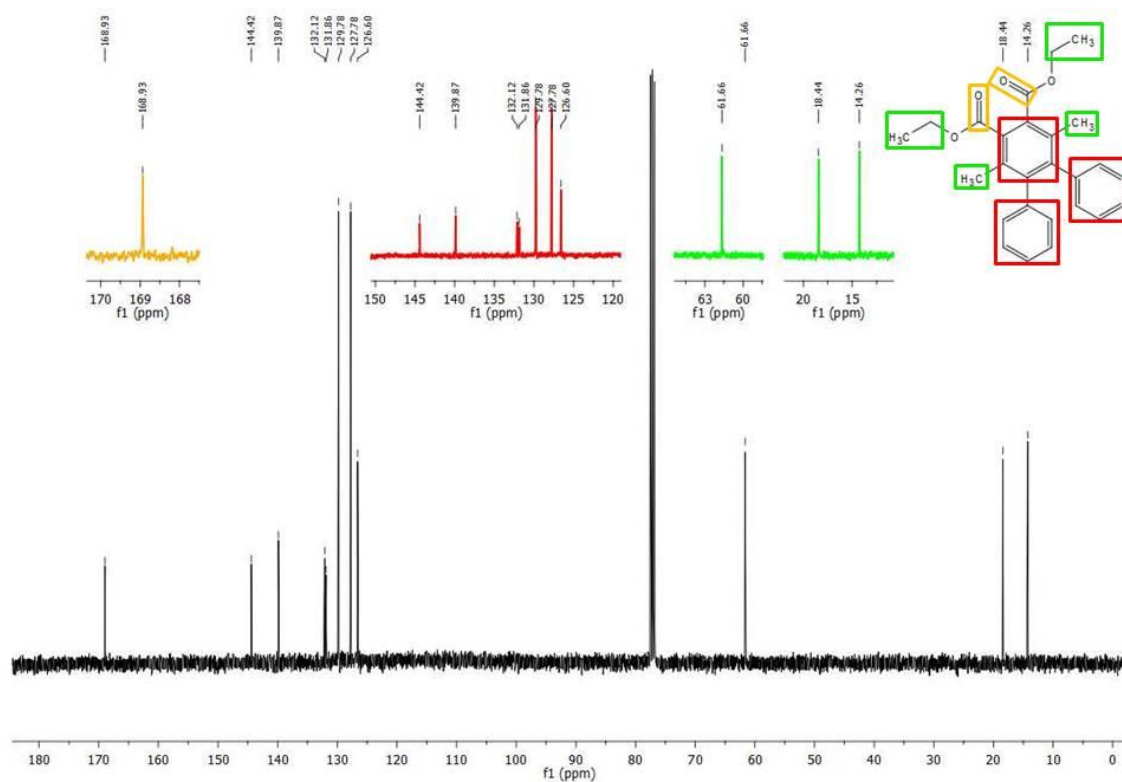
Rysunek 3. Struktura molekularna 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzenu (RF-1)

Analizując widma ^1H i ^{13}C NMR dla otrzymanego 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzenu (RF-1) możemy zauważyć, iż omawiany związek jest symetryczny. W przypadku widma ^1H NMR w pierwszej kolejności obserwujemy trzy intensywne sygnały pochodzące od protonów znajdujących się w grupach alifatycznych. A dokładnie charakterystyczny singlet pochodzący od protonów z dwóch grup $-\text{CH}_3$ (przy wartości 2.08 ppm), umiejscowionych przy pierścieniu fenylowym będącym rdzeniem cząsteczki, a także kwartet (przy wartości 4.38 ppm) i triplet (przy wartości 1.40 ppm), które pochodzą od protonów z dwóch grup etylowych (estrów) $-\text{CH}_2\text{CH}_3$. Protony aromatyczne umiejscowione przy pierścieniach fenylowych widzimy na widmie w postaci szerokiego multipletu (przy wartości w przedziale 7.16 – 7.04 ppm) oraz dubletu (przy wartości 6.88 ppm). Na widmie ^{13}C NMR możemy zaobserwować charakterystyczny sygnał (przy wartości 168.93 ppm) pochodzący od atomów węgla z grup karbonylowych ($\text{C}=\text{O}$). Sygnały od atomów węgla pierścieni fenylowych (zarówno z pierścienia będącego rdzeniem, jak i bocznych pierścieni) obserwujemy w przedziale od 126 ppm do 145 ppm. Węgłe alifatyczne umiejscowione w dwóch grupach etylowych (estrów) $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, a także węgle z dwóch grup metylowych $-\text{CH}_3$ możemy zauważyć w postaci sygnałów występujących przy wartościach 61.66 ppm, 18.44 ppm, jak również 14.26 ppm.

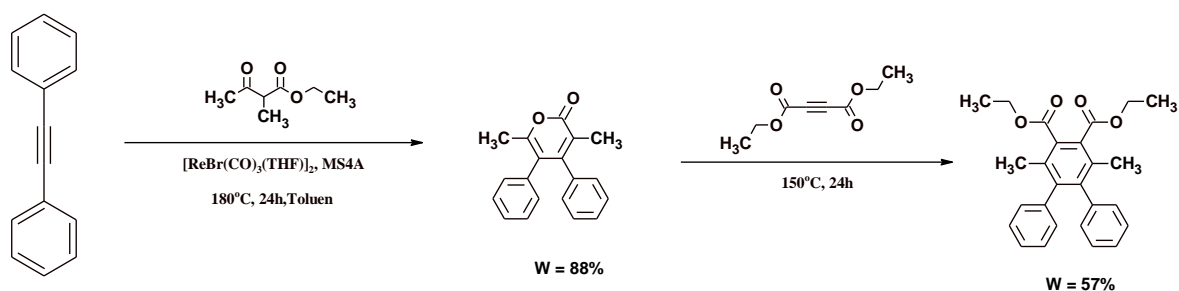
Widmo ^1H NMR dla 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzeny (RF-1)



Widmo ^{13}C NMR dla 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzeny (RF-1)



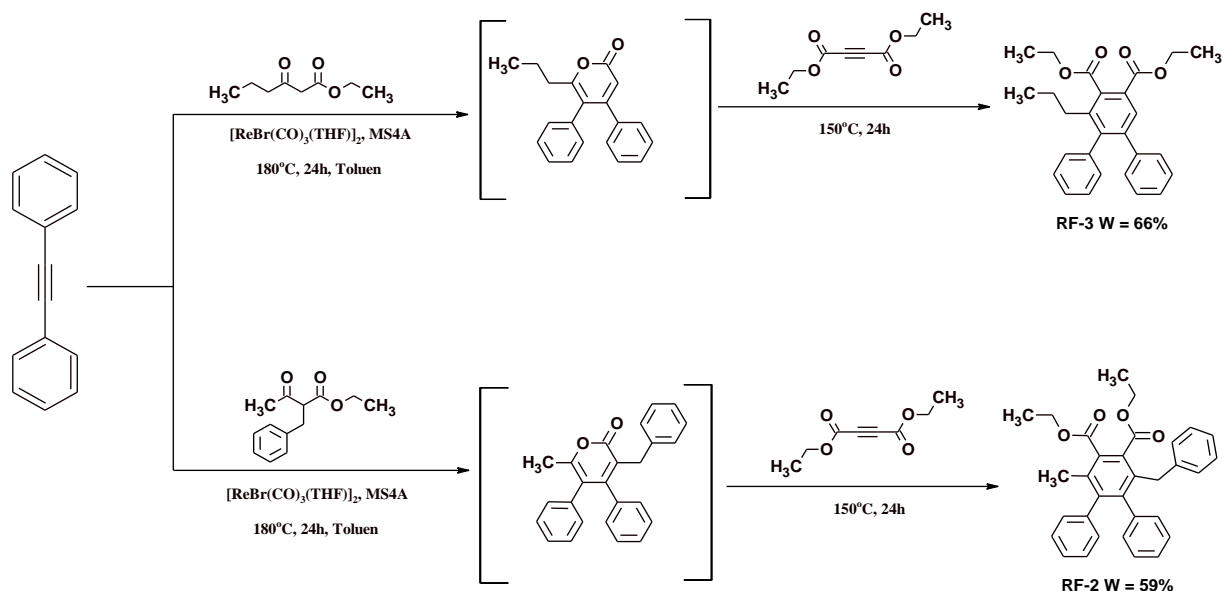
W następnym etapie badań otrzymałem 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen (RF-1) - ponownie na drodze reakcji cykloaddycji [2+1+2+1], a także cykloaddycji Dielsa-Aldera [4+2]. Jednakże po zakończonej reakcji cykloaddycji wyodrębniłem pochodną 2-piranonu (3,6-dimetylo-4,5-difenylopiran-2-on (PF-5)) z mieszaniny poreakcyjnej. Eksperyment ten miał na celu sprawdzenie, który wariant reakcji Dielsa-Aldera [4+2] (z wyodrębnioną lub niewyodrębnioną pochodną 2-piranonu z mieszaniny poreakcyjnej) okaże się bardziej korzystny i wydajny. 3,6-Dimetylo-4,5-difenylopiran-2-on (PF-5) zsyntezowałem - jak to już wcześniej sygnalizowałem - na drodze reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] difenyloacetyleny do 2-metyloacetylooctanu etylu. W roli prekursora katalizatora zastosowałem $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$ z dodatkiem sproszkowanych sit molekularnych 4Å. Jako rozpuszczalnik wykorzystałem toluen, prowadząc reakcje przez 24h, w temperaturze 180°C. Zsyntezowaną pochodną 2-piranonu oczyściłem za pomocą chromatografii kolumnowej, otrzymując 3,6-dimetylo-4,5-difenylopiran-2-on (PF-5) w postaci białego ciała stałego z wydajnością 88% (Schemat 41). Następnie otrzymaną pochodną 2-piranonu wykorzystałem do reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera [4+2] z acetylodikarboksylenem dietylu (Schemat 41). Wyżej wymienioną reakcję cykloaddycji prowadziłem w temperaturze 150°C, w czasie 24h, stosując toluen jako rozpuszczalnik. Otrzymany 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen (RF-1) oczyściłem za pomocą chromatografii kolumnowej uzyskując go z wydajnością 57% dla reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera [4+2]. Wydajność końcowego produktu dla obydwu reakcji cykloaddycji ([2+1+2+1] i Dielsa-Aldera [4+2]) w wariantcie z wyodrębnieniem pochodnej 2-piranonu wynosi 50%. Biorąc pod uwagę otrzymane wyniki badań, w przypadku syntezy 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzenu (RF-1) bardziej korzystne okazuje się zastosowanie reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] połączonej z reakcją cykloaddycji Dielsa-Aldera [4+2], bez wyodrębnienia pochodnej 2-piranonu (po zakończonej reakcji cykloaddycji [2+1+2+1]). Prawdopodobnie jest to spowodowane wpływem pozostałości renowego układu katalitycznego; kompleksy renu mogą przyspieszać reakcje cykloaddycji Dielsa-Aldera [4+2] (z ekstruzją CO_2). Wariant połączonych reakcji cykloaddycji (bez wyodrębnienia pochodnej 2-piranonu) okazuje się nie tylko bardziej wydajny (wydajność po obydwu etapach wynosi 71%), ale również zdecydowanie tańszy i szybszy. Pozwala na wyeliminowanie rozpuszczalników niezbędnych do oczyszczenia i analizy wyodrębnianej pochodnej 2-piranonu. Ponadto zdecydowanie skraca czas syntezy docelowego związku (pochodnej benzenu - 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzenu (RF-1)).



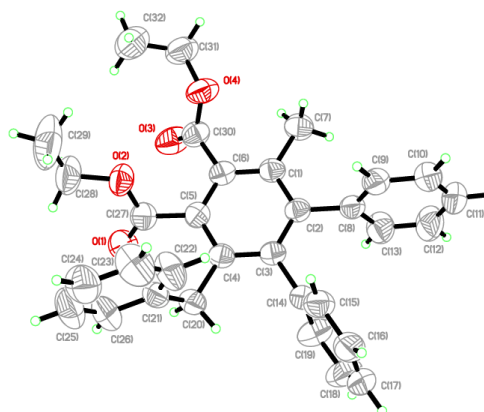
Schemat 41. Synteza 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzenu (RF-1) w wariacie z wyodrębnieniem pochodnej 2-piranonu

Kolejnym celem syntetycznym w niniejszym wątku było przeprowadzenie reakcji (w wariacie połączonych cykloaddycji: [2+1+2+1] z Dielsa-Aldera [4+2]) z β -ketoestrami umożliwiającymi wprowadzenie do finalnej pochodnej benzenu dłuższego łańcucha alkilowego (grupy propylowej) oraz grupy benzylowej. Do tego celu wykorzystałem β -ketoestry dostępne handlowo, a dokładnie butyrylooctan etylu, a także 2-benzyloacetylooctan etylu. Wprowadzenie do rdzenia fenyloвого dłuższego łańcucha alifatycznego miało na celu poprawę rozpuszczalności zsyntezowanej pochodnej benzenu, a przez to także poprawę rozpuszczalności otrzymanych z niej polimerów. Dodatkowy podstawnik benzylowy będzie modyfikował właściwości uzyskanych związków. Ponadto wykorzystanie do reakcji 2-benzyloacetylooctanu etylu pozwoli na odpowiedź czy cykloaddycja [2+1+2+1] połączona z reakcją Dielsa-Aldera [4+2] zachodzi w przypadku gdy w pozycji drugiej w β -ketoestrze znajduje się podstawnik benzylowy). Ze względu na wieloetapowość syntezy 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetyleny, co oznacza wysoki koszt tego substratu, pierwsze próby wyżej wymienionych reakcji cykloaddycji z butyrylooctanem etylu, a także 2-benzyloacetylooctanem etylu przeprowadziłem stosując w roli alkinu difenyloacetylen, natomiast jako drugi alkin (niezbędny do reakcji Dielsa-Aldera [4+2]) wykorzystałem acetylenodikarboksylan dietylu (Schemat 42). W roli prekursora katalizatora użyłem $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$ z dodatkiem sproszkowanych sit molekularnych 4Å. Warunki reakcji były analogiczne jak w syntezie 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzenu (RF-1). Przeprowadzone eksperymenty zakończyły się sukcesem - zsyntezowane pochodne benzenu, tj. 3-benzylo-4,5-difenylo-6-metylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen (RF-2), a także 4,5-difenylo-3-propylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen (RF-3) oczyściłem za pomocą chromatografii kolumnowej, otrzymując RF-2 w postaci białego ciała stałego (po rekryształizacji w postaci białych kryształów) z wydajnością 59%, natomiast RF-3 w postaci żółtego oleju z wydajnością 66%. Kryształy 3-benzylo-4,5-difenylo-6-metylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzenu (RF-2) spełniały wymagania rentgenowskiej analizy

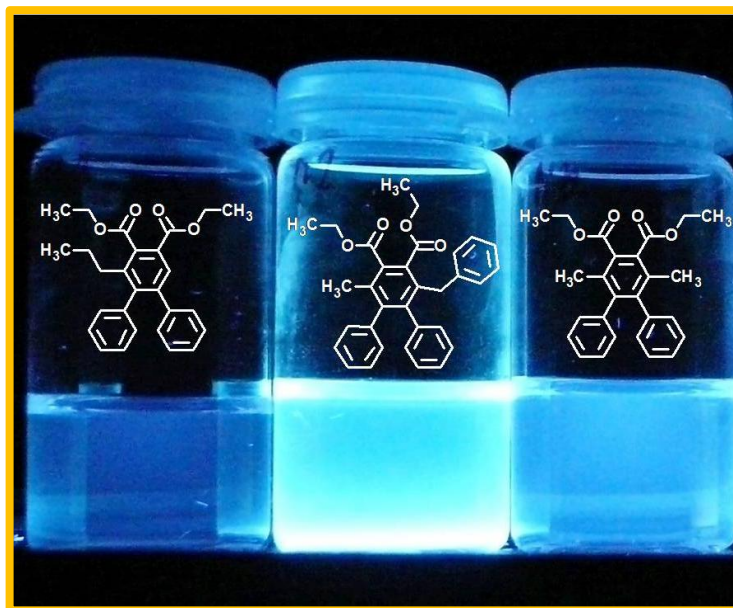
strukturalnej i zostały zmierzone (Rysunek 2) przez Pana dr hab. prof. UŚ Jana Grzegorza Małeckiego. Synteza wielopodstawionych pochodnych benzenu (RF-1, RF-2 i RF-3) wraz z badaniami elektrochemicznymi, została z powodzeniem opisana w artykule (którego jestem współautorem) opublikowanym w czasopiśmie Optical Materials [129].



Schemat 42. Synteza penta- i heksapodstawionych pochodnych benzenu w reakcji cykloaddycji $[2+1+2+1]$ połączonej z reakcją Dielsa-Aldera $[4+2]$



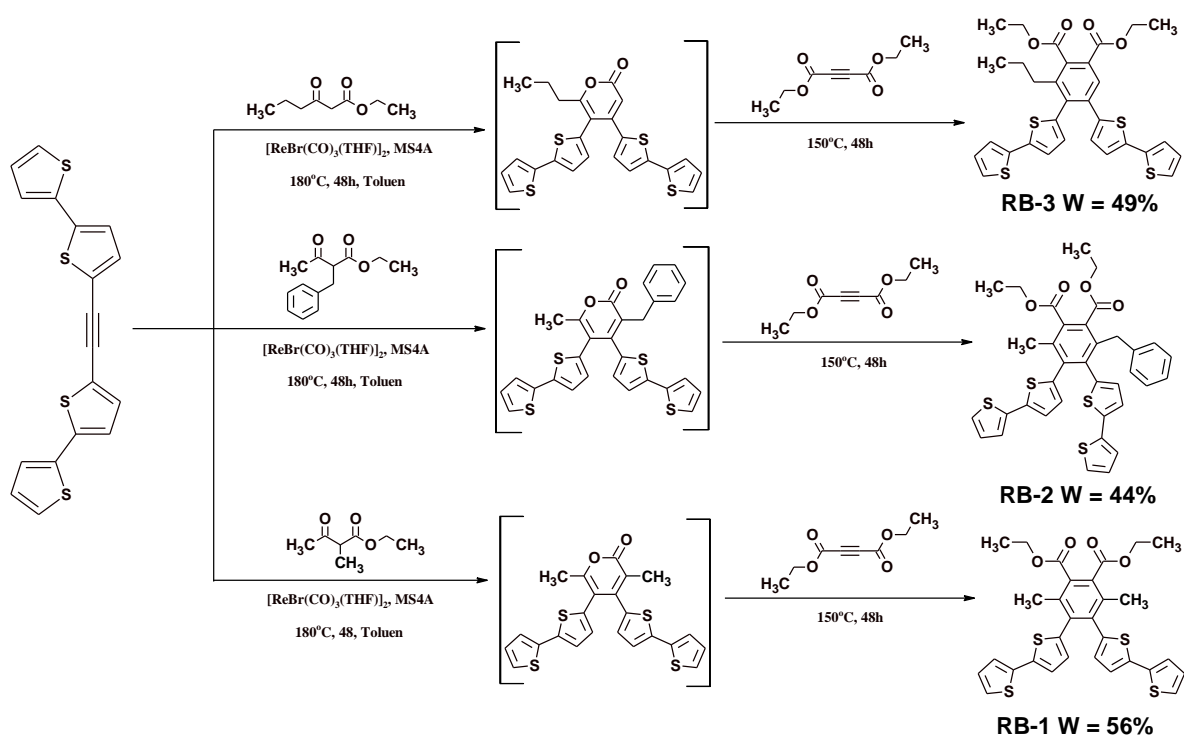
Rysunek 4. Struktura molekularna 3-benzylo-4,5-difenylo-6-metylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzenu (RF-2)



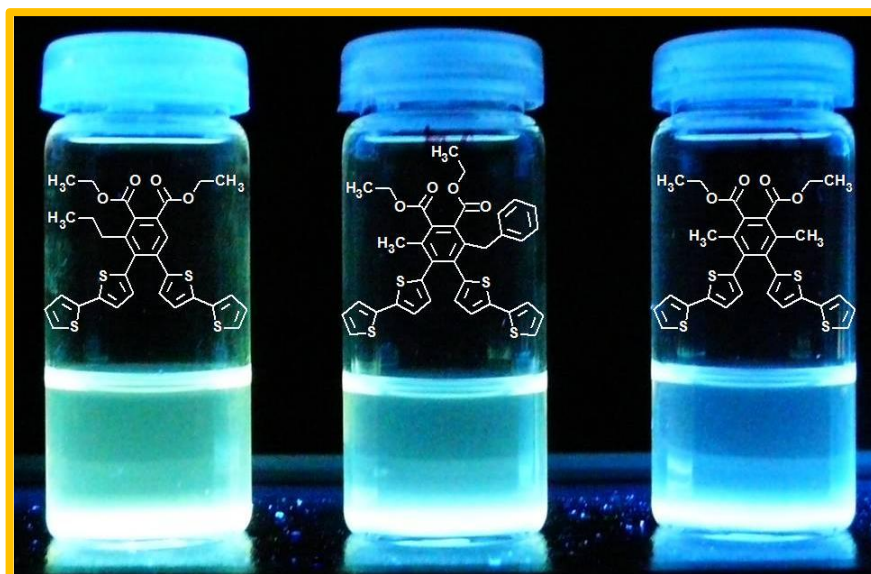
Zdjęcie 15. Fluorescencja wielopodstawionych pochodnych benzenu z podstawnikami fenyłowymi w dichlorometanie przy wzbudzeniu lampą UV o długości fali 365 nm.

Doświadczenia uzyskane w syntezie wielopodstawionych pochodnych benzenu z podstawnikami fenyłowymi wykorzystałem do otrzymania związków docelowych w niniejszej pracy, a więc penta- i heksapodstawionych pochodnych benzenu z podstawnikami 2,2'-bitiofen-5-yłowymi. Założone związki otrzymałem w połączonym wariacie cykloaddycji [2+1+2+1] z reakcją Dielsa-Aldera [4+2] (bez wyodrębniania pochodnych 2-piranonu). Do reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] z 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetylenem wybrałem trzy wykorzystywane wcześniej β -ketoestry, tj.: butyrylooctan etylu, 2-benzyloacetylooctan etylu, a także 2-metyloacetylooctan etylu (Schemat 43). W roli prekursora katalizatora użyłem $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$ z dodatkiem sproszkowanych sit molekularnych 4Å. Reakcje prowadziłem w toluenie, w temperaturze 180°C, wydłużając czas reakcji do 48h. Po tym czasie bowiem nie obserwowałem w mieszaninach reakcyjnych β -ketoestrów. Postępy reakcji monitorowałem za pomocą chromatografii TLC. Po zakończonej reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] do schłodzonych mieszanin reakcyjnych dodawałem acetylenodikarboksylanu dietylu (dwukrotny nadmiar względem β -ketoestru) i ogrzewałem w temperaturze 150°C, w czasie 24h. Dodatek drugiego alkinu, a także wzrost temperatury do 150°C rozpoczynał reakcje cykloaddycji Dielsa-Aldera [4+2] z ekstruzją CO_2 . Jednakże po 24h w mieszaninach reakcyjnych nadal obserwowałem nieprzereagowane pochodne 2-piranonu (co monitorowałem za pomocą chromatografii TLC). Problem ten rozwiązałem wydłużając czas reakcji o kolejne 24h, a także dodając do mieszanin reakcyjnych kolejną porcję acetylenodikarboksylanu dietylu (również dwukrotny nadmiar względem β -ketoestru).

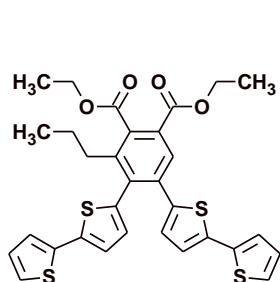
Sumarycznie, po 48h reakcji cykloaddycji Dielsa-Aldera [4+2] w mieszaninach poreakcyjnych nie obserwowalem nieprzereagowanych pochodnych 2-piranonow. Otrzymane penta- i heksapodstawione pochodne benzenu z podstawnikami 2,2'-bitiofen-5-ylowymi oczyscilem za pomoca chromatografii kolumnowej (faza stala – SiO₂), stosujac odpowiednio dobrany eluent dla kazdego związku. Zsyntezowane związki uzyskalem w postaci brązowych olejow z wydajnościami w przedziale od 44% do 56% (Schemat 43). Synteza wielopodstawionych pochodnych benzenu (RB-1, RB-2 i RB-3) wraz z badaniami elektrochemicznymi, zostala z powodzeniem opisana w artykule (ktorego jestem współautorem) opublikowanym w czasopiśmie Optical Materials [129]. Ponadto przeprowadzone badania byly istotnym elementem realizacji projektu naukowego pod tytułem: „Etynylobitiofen: uniwersalny reagent do syntezy nowych układow karbo- i heterocyklicznych, nowych kompleksow metali, oraz nowych politiofenow o oczekiwanych wlasnościami” (NCN, Nr grantu: 2011/01/B/ST5/06309).



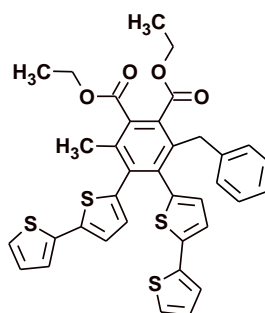
Schemat 43. Synteza penta- i heksapodstawionych pochodnych benzenu z podstawnikami 2,2'-bitiofen-5-ylowymi w reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] połączonej z reakcją Dielsa-Aldera [4+2]



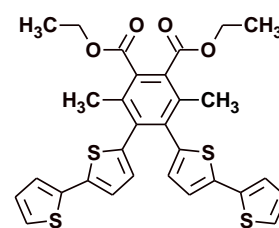
Zdjęcie 16. Fluorescencja wielopodstawionych pochodnych benzenu z podstawnikami 2,2'-bitiofen-5-ylowymi w dichlorometanie przy wzbudzeniu lampą UV o długości fali 365 nm.



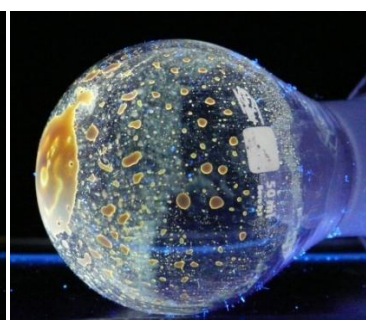
W = 49%



W = 44%



W = 56%

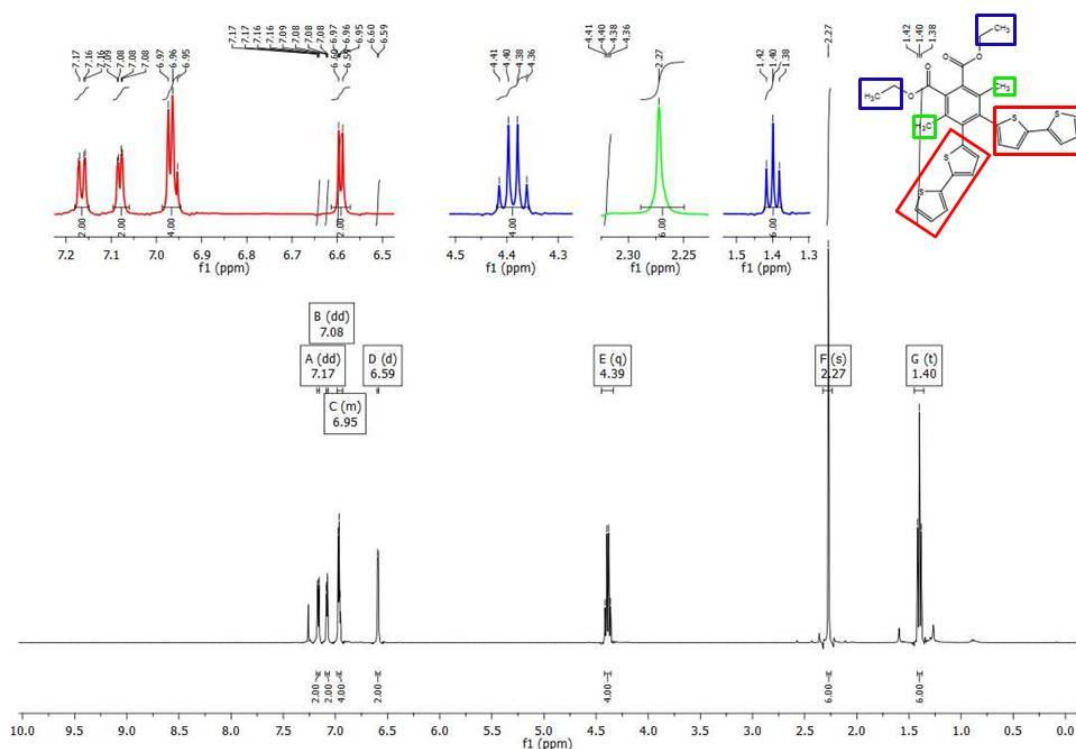


Zdjęcie 17. Fluorescencja wielopodstawionych pochodnych benzenu z podstawnikami 2,2'-bitiofen-5-ylowymi przy wzbudzeniu lampą UV o długości fali 365 nm.

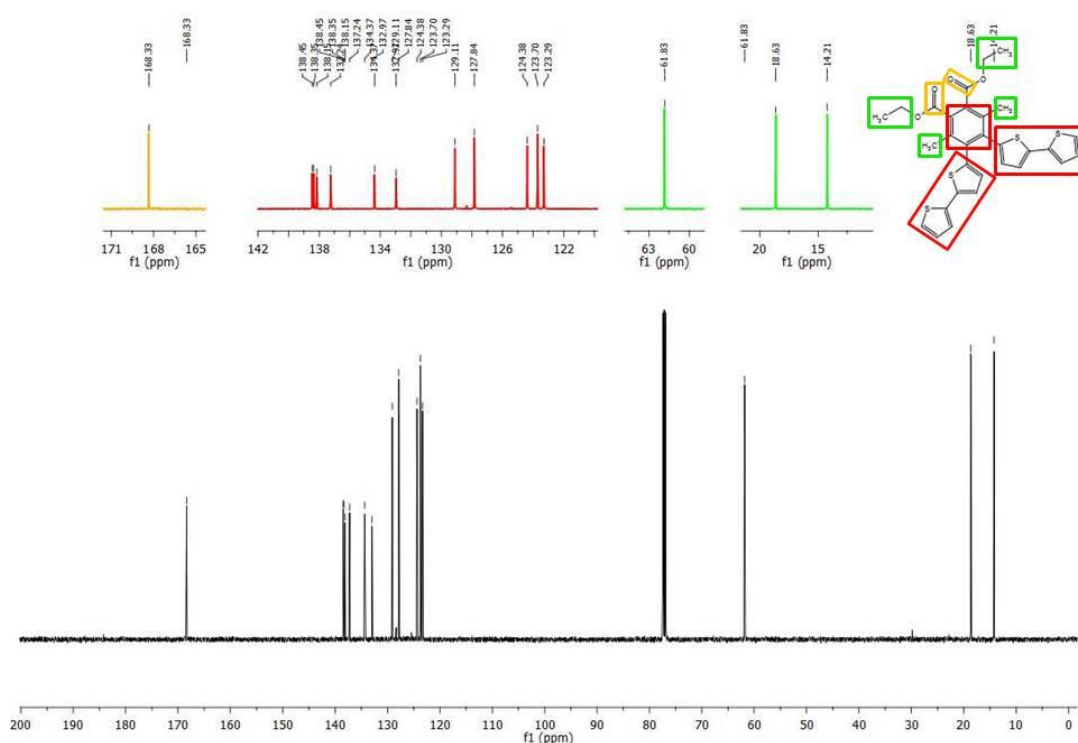
Analizując widma ^1H i ^{13}C NMR dla 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen (RB-1) możemy zaobserwować, iż omawiany związek podobnie jak 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen (RF-1) jest symetryczny. Na widmie ^1H NMR zauważamy sygnały pochodzące od protonów znajdujących się przy podstawnikach 2,2'-bitiofen-5-ylowych, które obserwujemy w

przedziale od 6.59 ppm do 7.17 ppm, w postaci dwóch dubletów dubletów (przy wartości 7.08 ppm i 7.17 ppm), jednego dubletu (przy wartości 6.59 ppm), a także multipletu (przy wartości w przedziale 6.94–6.99 ppm). Multiplet ten powstał prawdopodobnie z nałożenia się dwóch sygnałów: dubletu dubletów i pojedynczego dubletu. Pozostałe sygnały, które obserwujemy na widmie pochodzą od protonów znajdujących się w grupach alifatycznych. Intensywny singlet (przy wartości 2.27 ppm) pochodzi od protonów z dwóch grup $-\text{CH}_3$ umiejscowionych przy pierścieniu fenylowym będącym rdzeniem cząsteczki. Natomiast kwartet (przy wartości 4.39 ppm) i triplet (przy wartości 1.40 ppm), to sygnały pochodzące od protonów z dwóch grup etylowych (estrów) $-\text{CH}_2\text{CH}_3$. W przypadku widma ^{13}C NMR możemy zauważyć charakterystyczny sygnał (przy wartości 168.33 ppm) pochodzący od atomów węgla z grup karbonylowych ($\text{C}=\text{O}$). Sygnały od atomów węgla pierścienia fenylowego (będącego rdzeniem), jak również sygnały pochodzące od atomów węgla podstawników 2,2'-bitiofen-5-yłowych (pierścieni tiofenowych), obserwujemy w wąskim przedziale od 123 ppm do 139 ppm. Węgłe alifatyczne umiejscowione w dwóch grupach etylowych (estrów) $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, a także węgle z dwóch grup metylowych $-\text{CH}_3$ możemy zauważyć w postaci sygnałów występujących przy wartościach 61.83 ppm, 18.63 ppm, jak również 14.21 ppm.

Widmo ^1H NMR dla 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzenu (RB-1)

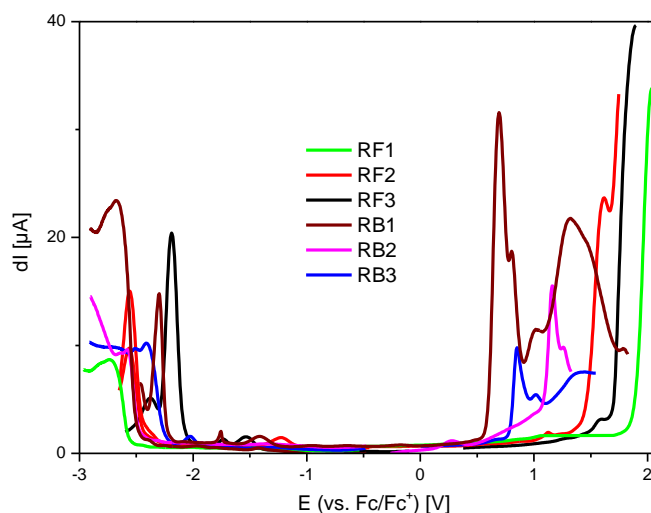


Widmo ^{13}C NMR dla 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzenu (RB-1)

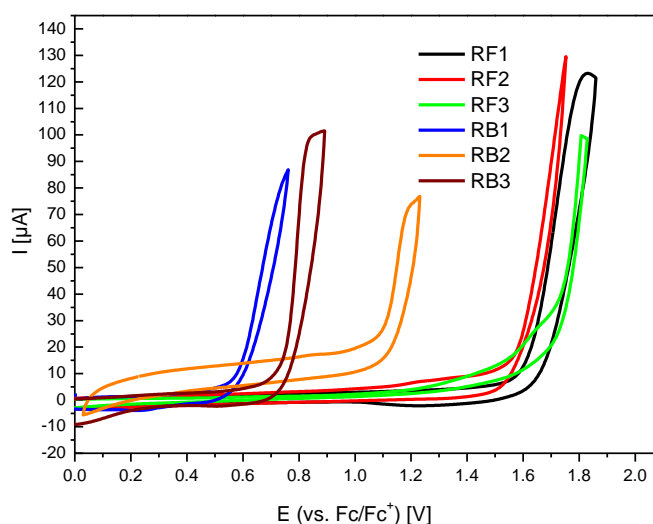


3.6.2. Badania właściwości elektrochemicznych

Wszystkie przebadane pochodne benzenu (od RF-1 do RB-3) ulegają odwracalnej redukcji w obszarze od -2.28V do -2.59V, a więc przy bardzo podobnych potencjałach (Woltamogram 15). Można zatem przypuszczać, iż ładunek ujemny lokuje się na fragmencie diestrowym, z niewielkim udziałem centralnego fragmentu fenyłowego, co potwierdzają obliczenia DFT. Z formalnego punktu widzenia może się tworzyć w tych warunkach zredukowana forma C=O (ładunek ujemny znajduje się głównie na atomie tlenu). Z kolei w przypadku procesów utlenienia związków zawierających w swej strukturze podstawniki fenyłowe (seria RF) możemy zauważyć wyraźne różnice w stosunku do analogicznych pochodnych z podstawnikami 2,2'-bitiofen-5-yłowymi (seria RB), czego się spodziewano. Bez wątpienia bowiem w tym przypadku podczas utlenienia dochodzi do powstania kationorodnika zlokalizowanego niemal wyłącznie na fragmentach 2,2'-bitiofen-5-yłowych.



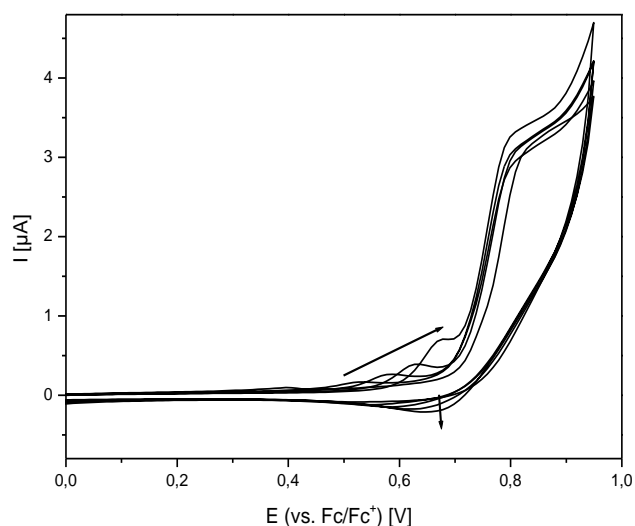
Woltamogram 15. Pomiar elektrochemiczny wykonany metodą DPV.



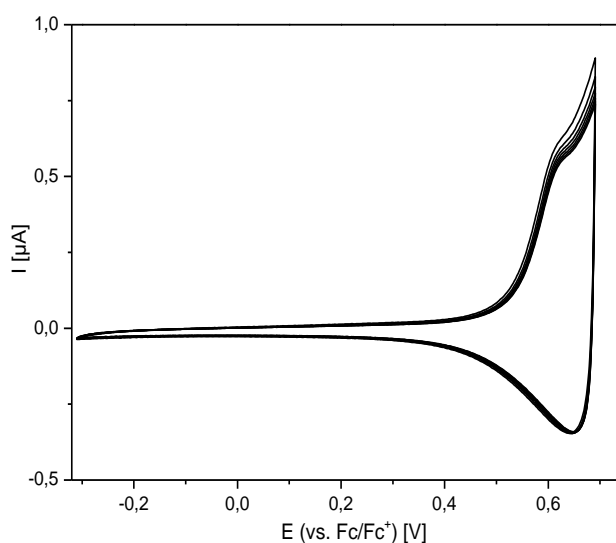
Woltamogram 16. Pomiar elektrochemiczny wykonany metodą CV.

Jak widać RF-1, RF-2, a także RF-3 utleniają się (nieodwracalnie) przy potencjałach 1.58, 1.48 i 1.54, jest to zatem utlenianie podstawników fenylowych. W przypadku związków RB-1-3 utlenianie zachodzi znacznie łatwiej (wartości potencjału jest niższa), natomiast jego charakter jest silnie uzależniony od struktury chemicznej związku. Najwyższy potencjał utleniania zarejestrowano dla związku RB-2 (1.07V). Związek jest z formalnego punktu widzenia monomerem (podobnie jak RB-1 i RB-3), ponieważ posiada dwa fragmenty elektropolimeryzowalne (jako podstawniki w pozycjach 4 i 5 pierścienia benzenowego). W tym jednak przypadku polimeryzacja nie następuje. Prawdopodobnie podstawnik benzyłowy ze względów sterycznych uniemożliwia przeprowadzenie polimeryzacji. Z kolei RB-1 ulega

utlenieniu nieco łatwiej – przy 0.84 i w czasie kolejnych cykli zaobserwować można narastanie dodatkowego pikę przy potencjale 0.56V. Po osadzeniu na drucie platynowym przebadalem stabilność powstającego poli-(RB-1), który ulegał jednak stopniowej degradacji. Ostatnim związkiem badanym elektrochemicznie był RB-3 – utleniał się przy wartości $E_{\text{utl}} = 0,79 \text{ V}$ (uległ polimeryzacji). Uzyskany polimer poddano próbie stabilności w celu sprawdzenia trwałości polimeru. Warto zauważyć, że otrzymana pentapodstawiona pochodna benzenu nie tylko polimeryzuje, lecz także poli-(RB-3) wykazuje dużą stabilność i nie ulega degradacji (woltamogram 18). Wydaje się więc, iż 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-propylo-1,2-di(etoksykarbonylo)benzen dobrze rokuje w przyszłych badaniach i może stać się pierwszym z serii związków dających nowe trwałe polimery dla organicznej elektroniki.

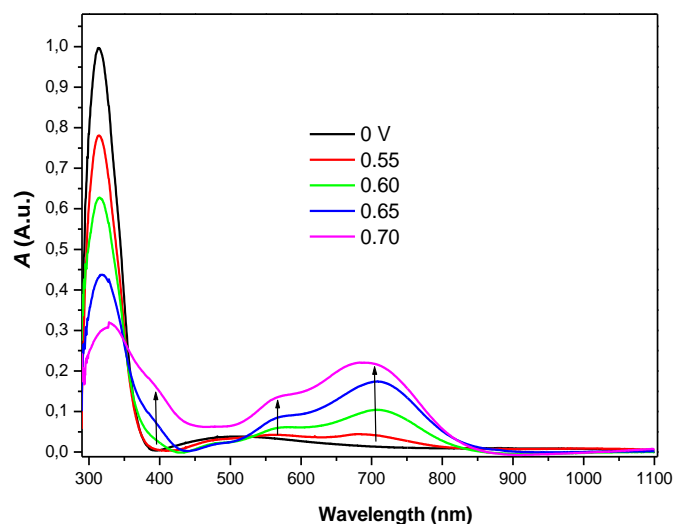


Woltamogram 17. Pomiar elektrochemiczny wykonany metodą CV dla RB-3



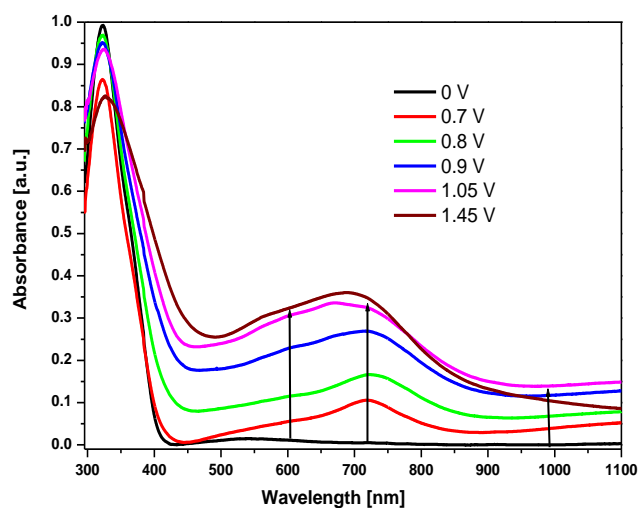
Woltamogram 18. Pomiar elektrochemiczny wykonany metodą CV dla poli-(RB-3)

W kolejnym kroku przeprowadziłem pomiary spektroelektrochemiczne na elektrodzie transparentnej (typu ITO). Podczas redukcji nie obserwowałem w zasadzie żadnych zmian na widmie UV-vis. Potwierdza to przewidywania poczynione w części elektrochemicznej i wyniki obliczeń metodą DFT - orbital LUMO zlokalizowany jest na fragmencie cząsteczki nie absorbującej światła z tego zakresu - a więc na jednostkach etoksykarbonylowych. Co zaskakujące, tylko w przypadku RB-3 (pentapodstawionej pochodnej benzenu) zaobserwowaliśmy polimeryzację poprzez terminalne fragmenty 2,2'-bitiofenowe (po przekroczeniu potencjału pierwszego stopnia utlenienia). Nie obserwowaliśmy natomiast wspomnianego procesu dla RB-3. Gdyby bowiem, utlenianie następowało, na widmie pojawiło by się nowe pasmo odpowiadające przejściu π - π^* fragmentu kwatertiofenowego, położone przy nieco niższej energii. Nie powstaje również pasmo polaronowe charakterystyczne dla politiofenów.



Widmo 4. Widmo UV–Vis podczas utleniania RB-1 ITO, 0.1 M Bu₄NBF₄ w CH₂Cl₂.

Jak już wspomniałem, jedynie w przypadku RB-3 zachodzi polimeryzacja i tworzy się szerokie pasmo pokrywające całe spektrum (widmo 5).

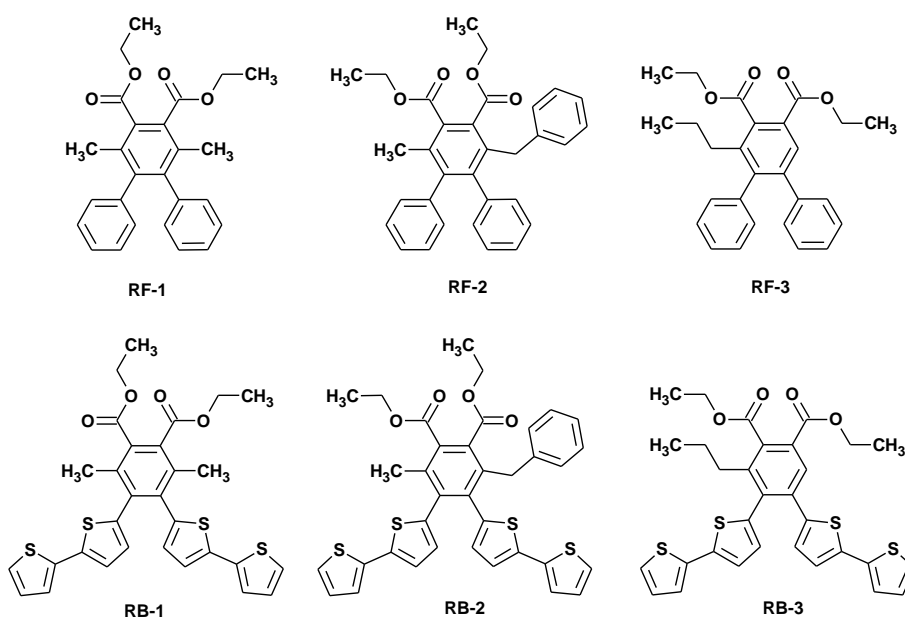


Widmo 5. Widmo UV–Vis podczas utleniania RB-3 na elektrodzie ITO, 0.1 M Bu₄NBF₄ w CH₂Cl₂.

Tabela 8. Właściwości elektrochemiczne omawianych związków (RF-1 – RB-3)

| Związek | E _{ox} (CV) | E _{ox} (DPV) | E _{red} (CV) | E _{red} (DPV) | IP [eV] ¹ | EA[eV] ² | E _{g el} [eV] ³ | E _g (DFT) [eV] |
|------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|----------------------|---------------------|-------------------------------------|---------------------------|
| RF1 | 1.58 | 1.55 | -2.56 | -2.59 | -6.68 | -2.51 | 4.14 | 5.25 |
| RF2 | 1.48 | 1.41 | -2.43 | -2.46 | -6.58 | -2.67 | 3.91 | 5.18 |
| RF3 | 1.54 | 1.65 | -2.28 | -2.08 | -6.64 | -2.82 | 3.82 | 4.79 |
| RB1 | 0.56 | 0.45 | -2.44 | -2.5 | -5.66 | -2.66 | 3.00 | 3.91 |
| RB2 | 1.07 | 1.08 | -2.59 | -2.47 | -6.17 | -2.51 | 3.66 | 3.90 |
| RB3 | 0.71 | 0.78 | -2.48 | -2.36 | -5.81 | -2.62 | 3.19 | 3.63 |

¹HOMO = -5,1 - E_{CVox}; ²LUMO = -5,1 - E_{CVred}; ³E_g = E_{ox (onset)} - E_{red (onset)}



Rysunek 5. Struktury omawianych związków

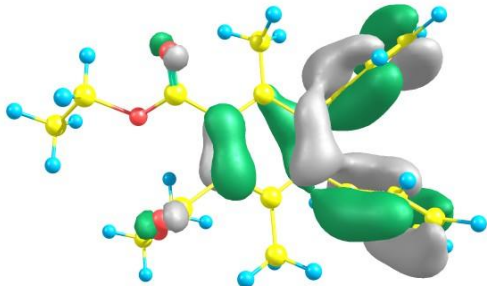
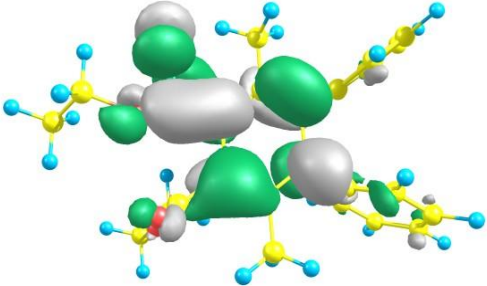
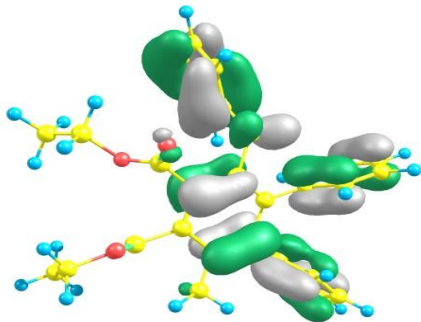
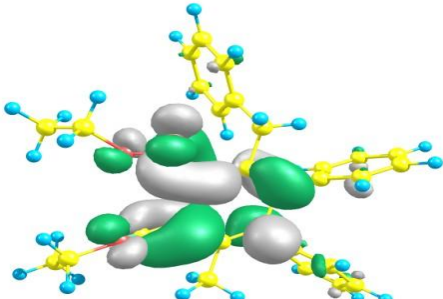
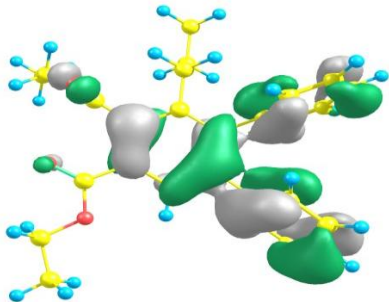
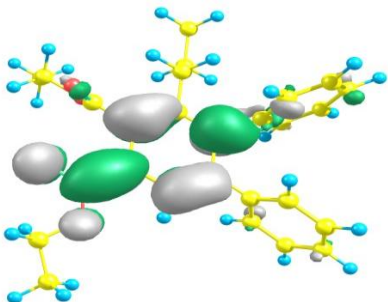
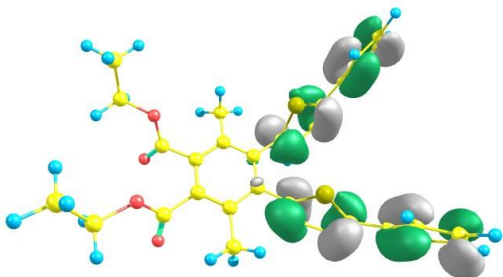
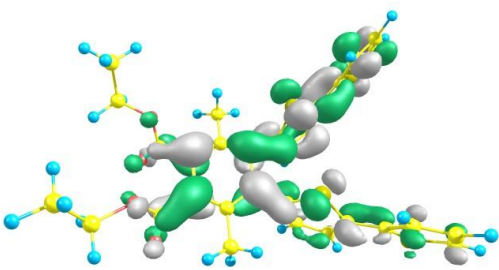
3.6.3. Obliczenia DFT

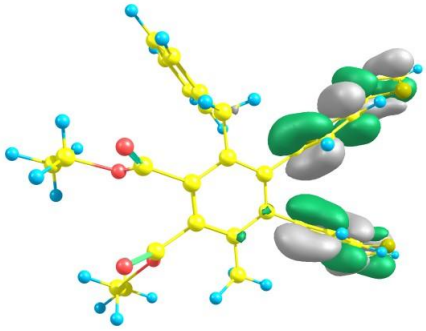
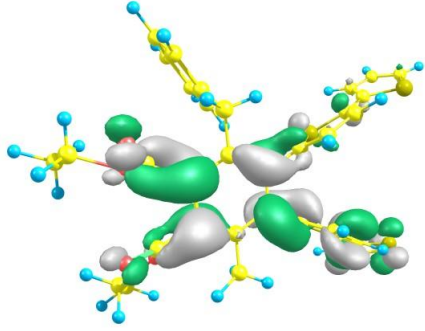
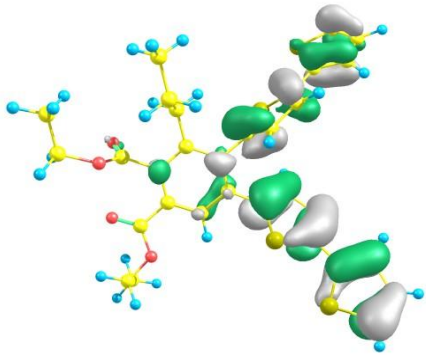
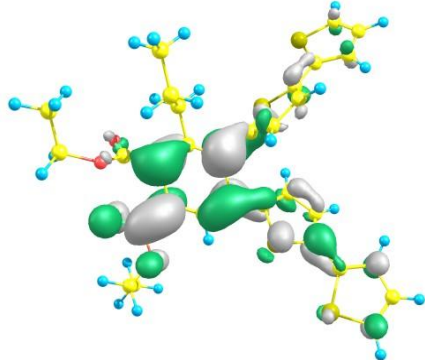
W niniejszej części podrozdziału zostały omówione wyniki obliczeń DFT dla zsyntezowanych penta- i heksapodstawionych pochodnych benzenu. Obliczenia wykonano na komputerach Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego (<http://www.wcss.wroc.pl>), grant obliczeniowy Nr 18. Do obliczeń wykorzystano oprogramowanie Gaussian09. W przypadku funkcjonału zastosowano B3LYP o bazie funkcyjnej 6-311+G dla wszystkich atomów w cząsteczce. W ramach obliczeń wykonanych przez mgr Agatę Szłapa-Kula zoptymalizowano geometrię cząsteczek, określono kształt oraz położenie orbitali HOMO i LUMO. Wykonane obliczenia pozwalają na lepsze zrozumienie wyników doświadczalnych pochodzących z pomiarów elektrochemicznych, a przez to relacji pomiędzy strukturą a właściwościami otrzymanych związków.

Porównując penta- i heksapodstawione pochodne benzenu zawierające podstawniki fenyłowe (od RF-1 do RF-3) możemy zauważyć, iż orbital HOMO zlokalizowany jest na układzie elektronów π centralnego pierścienia fenyłowego jak również na układzie elektronów π pierścieni fenyłowych w pozycjach 4 i 5. Co ciekawe w przypadku RF-2 orbital ten obejmuje także cały podstawnik benzyłowy. W przypadku związków od RF-1 do RF-3 orbital LUMO jest zlokalizowany na antywiążących orbitalach pierścienia fenyłowego będącego rdzeniem cząsteczki oraz orbitalach grup estrowych. Wielopodstawione pochodne benzenu zawierające podstawniki 2,2'-bitiofen-5-yłowe (RB-1 do RB-3) posiadają orbital HOMO umiejscowiony na układzie wiązań sprzężonych fragmentów 2,2'-bitiofen-5-yłowych.

Z kolei LUMO jest zlokalizowany na antywiążących orbitalach π^* pierścienia fenylowego, orbitalach układów 2,2'-bitiofen-5-yłowych oraz orbitalach grup estrowych. Poniżej w tabeli 9 przedstawiłem kształt oraz położenie orbitali HOMO i LUMO dla omawianych związków.

Tabela 9. Kształt oraz położenie orbitali HOMO i LUMO.

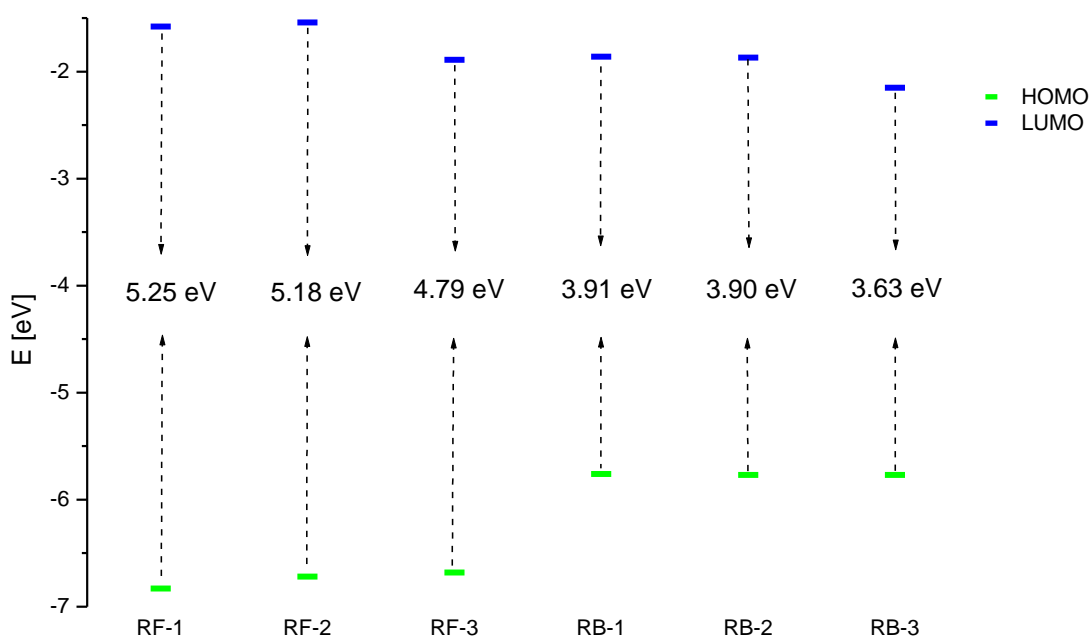
| | HOMO | LUMO |
|------|---|--|
| RF-1 |  |  |
| | E= -6.83 eV | E= -1.58 eV |
| RF-2 |  |  |
| | E= -6.72 eV | E= -1.54 eV |
| RF-3 |  |  |
| | E= -6.68 eV | E= -1.89 eV |
| RB-1 |  |  |
| | E= -5.76 eV | E= -1.86 eV |

| | | |
|------|---|--|
| RB-2 |  |  |
| | E= -5.77 eV | E= -1.87 eV |
| RB-3 |  |  |
| | E= -5.77 eV | E= -2.15 eV |

Obliczone wartości energii orbitali HOMO, LUMO oraz wartości przerwy energetycznej (E_g), zaprezentowałem w tabeli 10. Zależności uzyskanych wyników przedstawiłem również na schemacie 44. Analizując przedstawione wyniki możemy zauważyć, iż zmiana podstawników fenylowych (w pozycjach 4 i 5) w cząsteczkach wielopodstawionych pochodnych benzenu na podstawniki 2,2'-bitiofen-5-yłowe powoduje zmniejszenie przerwy energetycznej o ponad 1eV. Co ciekawe zastąpienie grupy metylowej na atom wodoru w przypadku związków RF-3 oraz RB-3 powoduje obniżenie wartości energii orbitalu LUMO, przez co zmniejsza się przerwa energetyczna. Może być to związane z mniejszą zawadą steryczną w przypadku pentapodstawionych pochodnych benzenu.

Tabela 10. Wartości energii HOMO, LUMO oraz przerwy energetycznej (Eg).

| Oznaczenie | HOMO [eV] | LUMO [eV] | Eg [eV] |
|------------|-----------|-----------|---------|
| RF-1 | -6.83 | -1.58 | 5.25 |
| RF-2 | -6.72 | -1.54 | 5.18 |
| RF-3 | -6.68 | -1.89 | 4.79 |
| RB-1 | -5.76 | -1.86 | 3.91 |
| RB-2 | -5.77 | -1.87 | 3.90 |
| RB-3 | -5.77 | -2.15 | 3.63 |



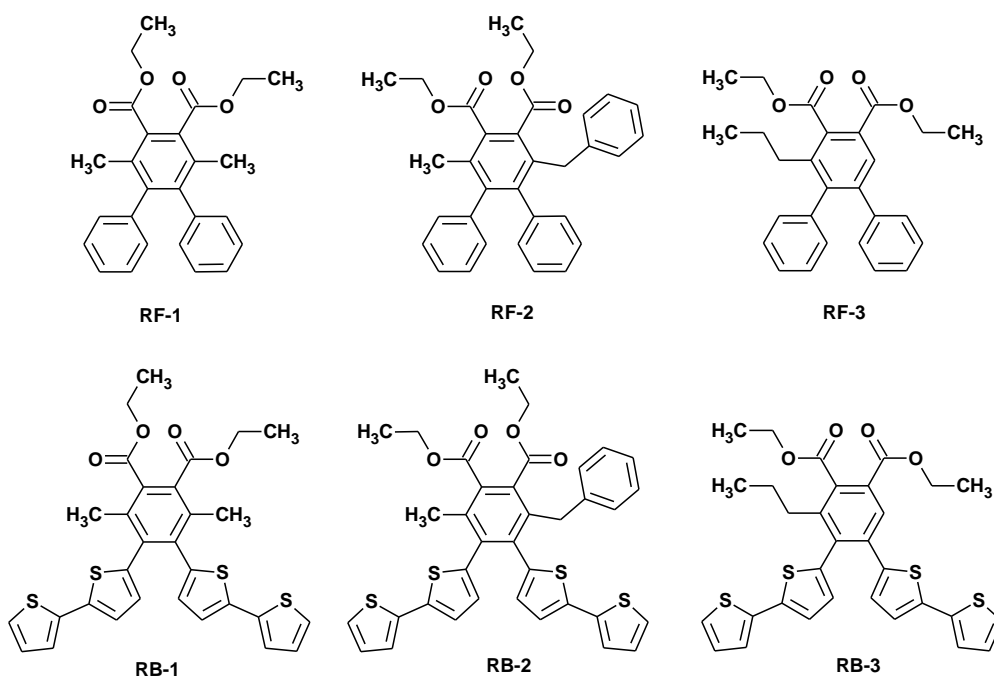
Schemat 44. Diagram poziomów energetycznych orbitali molekularnych dla otrzymanych związków

Podsumowanie podrozdziału

Możliwość połączenia reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] (β -ketoestrów do alkinów) z cykloaddycją Dielsa-Aldera [4+2] (z drugim alkinem), stwarza efektywną metodę syntezy penta- i heksapodstawionych pochodnych benzenu. Przede wszystkim wariant połączonych

reakcji cykloaddycji (bez wyodrębnienia pochodnych 2-piranonu) okazuje się nie tylko bardziej wydajny, ale również zdecydowanie tańszy i szybszy. Pozwala na wyeliminowanie rozpuszczalników niezbędnych do oczyszczania i analizy wyodrębnianych pochodnych 2-piranonu. Ponadto zdecydowanie skraca czas syntezy docelowych związków (wielopodstawionych pochodnych benzenu). Z kolei zastosowanie w roli drugiego alkinu (w cykloaddycji Dielsa-Aldera [4+2]) acetylenodikarboksylanu dialkilu umożliwia otrzymanie pochodnych benzenu zawierających dwie grupy estrowe w pozycjach orto względem siebie. Wspomniane grupy estrowe mogą ulegać z powodzeniem dalszym reakcjom, co otwiera duże możliwości w modyfikacji otrzymanych związków. Zastanawiające jest, iż w literaturze nie spotkałem prób użycia innych dienofili niż acetylenodikarboksylan dialkilu. Prawdopodobnie reakcja ta wymaga dienofili z podstawnikami elektronoakceptorowymi.

W ramach zrealizowanych badań zsyntezowałem w reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] połączonej z cykloaddycją Dielsa-Aldera [4+2] szereg wielopodstawionych pochodnych benzenu zarówno z podstawnikami fenyłowymi (RF-1 – RF-3), jak również z motywami 2,2'-bitiofen-5-ylowymi (RB-1 – RB-3). Wszystkie otrzymane pochodne poddałem szczegółowym badaniom elektrochemicznym. Ponadto dla związków (RB-1 – RB-3) zawierających w swej strukturze dwa fragmenty elektropolimeryzowalne przeprowadziłem próby polimeryzacji, a także badania spektroelektrochemiczne. Co ciekawe, pochodna RB-2 nie ulega polimeryzacji. W przypadku związku RB-1, polimeryzuje on dając polimer który ulega degradacji. Z kolei pochodna RB-3 polimeryzuje dając stabilny i trwały politiofen.



Rysunek 5. Struktury omawianych związków

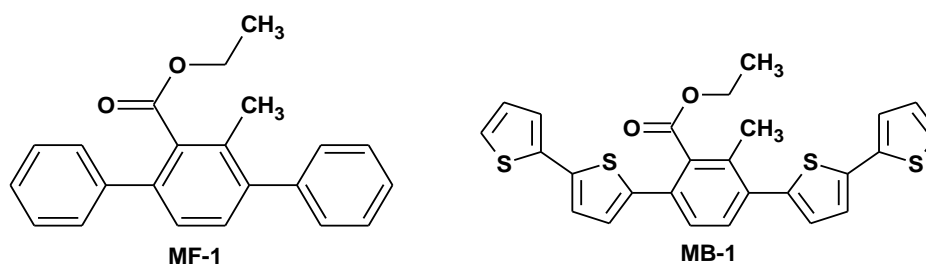
3.7. *Hydroliza wielopodstawionych pochodnych kwasu benzenokarboksylowego*

3.7.1. *Hydroliza ugrupowań etoksykarbonylowych*

W niniejszej dysertacji reakcja hydrolizy została wykorzystana jako metoda umożliwiająca modyfikacje otrzymanych tetra-, penta-, i heksapodstawionych pochodnych benzenu (będących prekursorami polimerów przewodzących). Wielopodstawione pochodne benzenu zawierające grupy karboksylowe w miejsce grup estrowych będą również niezwykle interesującymi prekursorami polimerów przewodzących. Ponadto mogą pełnić rolę ligandów (do syntezy związków kompleksowych) lub substratów (poprzez reakcje z grupą karboksylową) do syntezy wielu kolejnych pochodnych benzenu.

Prace w tym wątku rozpocząłem od szczegółowego przeglądu literatury dotyczącego warunków reakcji hydrolizy. W przypadku związków strukturalnie podobnych do omawianych w niniejszej pracy, największą popularnością w literaturze cieszy się reakcja hydrolizy w środowisku zasadowym. Użycie prostej zasady jak LiOH, NaOH lub KOH w rozpuszczalniku organicznym takim jak np. metanol, etanol, tetrahydrofuran lub glikol etylenowy w zupełności wystarczy do przeprowadzenia hydrolizy estru [89-101].

Pierwsze próby reakcji hydrolizy przeprowadziłem na dwóch, wybranych związkach (tetrapodstawionych pochodnych benzenu), a dokładnie na 2-metylo-3,6-difenylobenzoanie etylu (MF-1), a także 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)-3-metylo-2-etoksykarbonylobenzenie (MB-1), które przedstawiłem na rysunku 6.



Rysunek 6. Tetrapodstawione pochodne benzenu wybrane do prób reakcji hydrolizy grupy estrowej

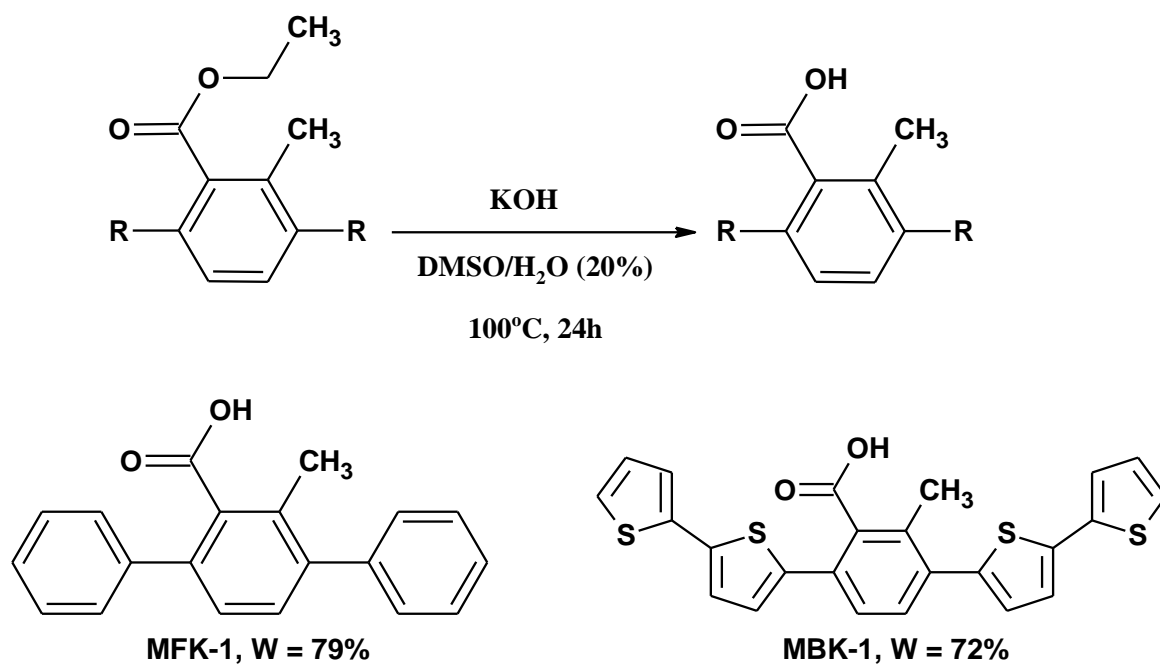
W przypadku kombinacji zasady i rozpuszczalników wykorzystanych do reakcji hydrolizy wybrałem tylko te układy w których badane związki (MF-1 i MB-1) rozpuszczały się całkowicie w zadanej temperaturze (mieszanina reakcyjna była homogeniczna). Zasada była użyta w czterokrotnym nadmiarze względem hydrolizowanej pochodnej – mimo to, większość układów opisanych w literaturze okazała się nieskuteczna. Zastosowanie NaOH

lub KOH w rozpuszczalnikach (z 20% dodatkiem wody) takich jak: metanol, etanol, tetrahydrofuran lub 1,4-dioksan powodowało wynik negatywny (wydajność reakcji wynosiła 0%). Warty uwagi jest fakt iż, wszystkie reakcje były prowadzone w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika (w niższych temperaturach nie uzyskiwano homogeniczności mieszanin reakcyjnych), w czasie 24h.

Dopiero zastosowanie KOH w glikolu etylenowym, w temperaturze 180°C powodowało hydrolizę wiązania estrowego w przypadku obydwu testowanych pochodnych (zarówno MF-1 i MB-1). Już po 15 minutach prowadzenia reakcji (w temperaturze 180°C) otrzymałem (po wytrąceniu za pomocą HCl) obie pochodne benzenu z grupą karboksylową, a dokładnie: kwas 2-metylo-3,6-difenylobenzoowy (MFK-1) z wydajnością 49%, a także 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-metylo-2-karboksybenzen (MBK-1) z wydajnością 43%. Jednakże obie uzyskane pochodne były w znaczny sposób zanieczyszczone nieprzereagowanym substratem (odpowiednią tetrapodstawioną pochodną benzenu - MF-1 lub MB-1). Wymagało to dodatkowego oczyszczania za pomocą chromatografii kolumnowej. Wydłużenie czasu reakcji w przypadku obydwu związków do 30 minut (w temperaturze 180°C), powodowało wzrost wydajności, odpowiednio: kwas 2-metylo-3,6-difenylobenzoowy (MFK-1) otrzymałem z wydajnością 61%, natomiast 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-metylo-2-karboksybenzen (MBK-1) uzyskałem z wydajnością 53%. Jednakże, tak jak w przypadku hydrolizy w krótszym czasie (15 minut) oba otrzymane kwasy były nadal zanieczyszczone nieprzereagowanymi substratami, co wymagało dodatkowego oczyszczania. Kolejne próby w wydłużonym czasie reakcji do 45 minut powodowały spadek wydajności hydrolizy, a także powstawanie trudnych do jednoznacznego zidentyfikowania produktów ubocznych. Na widmach NMR nie obserwowałem wówczas sygnałów od grupy karboksylowej bądź estrowej, co może oznaczać, iż ulegały one reakcjom ubocznym lub destrukcji.

Najlepszą opracowaną przeze mnie metodą hydrolizy badanych tetrapodstawionych pochodnych benzenu (MF-1 i MB-1), okazała się reakcja gdzie jako zasady użyłem KOH (4-krotny nadmiar), natomiast w roli rozpuszczalnika wykorzystałem DMSO z 20% dodatkiem wody (Schemat 45). Hydrolizę (w przypadku obydwu pochodnych) prowadziłem w temperaturze 100°C, w czasie 24h. Po tym czasie z mieszanin poreakcyjnych wytrąciłem (za pomocą dodatku 10% wodnego roztworu HCl), a następnie odsączyłem otrzymane produkty. Finalnie, po przemyciu wodą i suszeniu próżniowym uzyskałem obydwa kwasy z bardzo dobrymi wydajnościami: kwas 2-metylo-3,6-difenylobenzoowy (MFK-1) otrzymałem z wydajnością 79%, natomiast 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-metylo-2-karboksybenzen (MBK-1) uzyskałem z wydajnością 72%. Ponadto, co szczególnie ważne, zhydrolizowane produkty

nie były zanieczyszczone nieprzereagowanymi substratami, przez co nie wymagały dalszego oczyszczania. Fakt ten może być związany z bardzo dobrą rozpuszczalnością substratów (pochodnych benzenu MF-1 i MB-1) w roztworze DMSO. Wszystkie otrzymane wyniki dotyczące reakcji hydrolizy tetrapodstawionych pochodnych benzenu zamieściłem w celach porównawczych w tabeli 11.



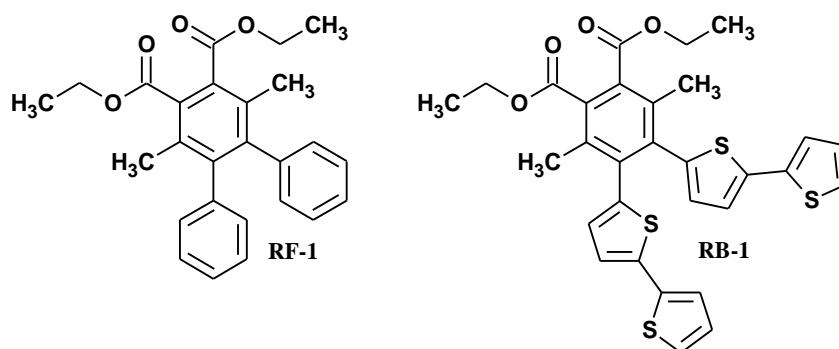
Schemat 45. Reakcja hydrolizy pochodnych benzenu wraz z otrzymanymi produktami

Tabela 11. Warunki oraz otrzymane wyniki dotyczące reakcji hydrolizy tetrapodstawionych pochodnych benzenu (MF-1 i MB-1)

| <i>Związek (1 mmol) MF-1 Lub MB-1</i> | <i>Rozpuszczalnik</i> | <i>Zasada (4 mmole)</i> | <i>Temperatura</i> | <i>Czas</i> | <i>Wynik</i> |
|---|---|-----------------------------|-----------------------------|-------------|-------------------------|
| | <i>THF (20% dodatek H₂O)</i> | <i>NaOH</i> | <i>Wrzenie roztworu</i> | <i>24 h</i> | <i>Negatywny 0%</i> |
| | | <i>KOH</i> | | | <i>Negatywny 0%</i> |
| | <i>etanol</i> | <i>NaOH</i> | <i>Wrzenie roztworu</i> | <i>24 h</i> | <i>Negatywny 0%</i> |

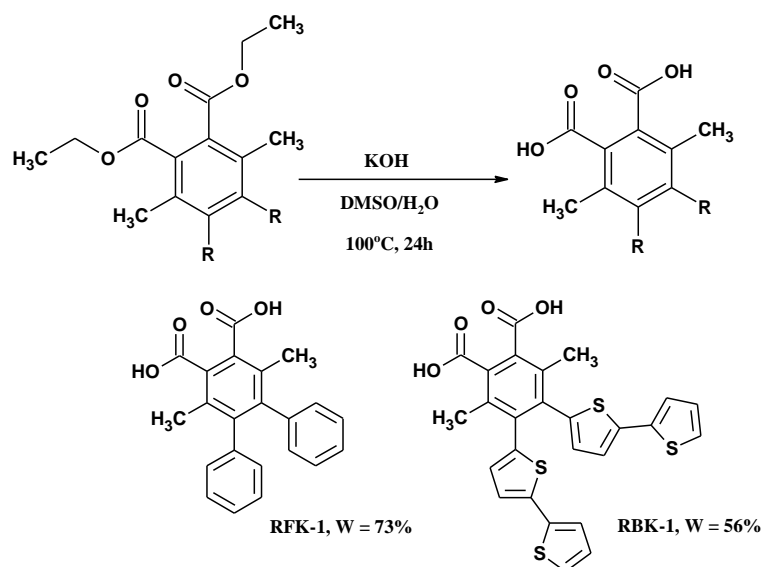
| | | | | | |
|--|---|------|----------------------------|---------|---|
| | (20% dodatek H ₂ O) | KOH | | | Negatywny 0% |
| | metanol (20% dodatek H ₂ O) | NaOH | Wrzenie rozpuszczalnika | 24 h | Negatywny 0% |
| | | KOH | | | Negatywny 0% |
| | 1,4-dioksan (20% dodatek H ₂ O) | NaOH | Wrzenie rozpuszczalnika | 24 h | Negatywny 0% |
| | | KOH | | | Negatywny 0% |
| | Glikol etylenowy | KOH | 180 ⁰ C | 15min. | mieszanina |
| | | | | 30 min. | substrat/ produkt |
| | | | | 45 min. | Mieszanina – produkty uboczne lub destrukcja |
| | DMSO (20% dodatek H ₂ O) | LiOH | 100 ⁰ C | 24 h | Negatywny 0% |
| | | KOH | 100 ⁰ C | 24h | Pozytywny MFK-1 W=79% MBK-1 W=72% |

W kolejnym etapie pracy opracowaną metodę hydrolizy wiązania estrowego wykorzystałem do reakcji hydrolizy penta- i heksapodstawionych pochodnych benzenu zawierających dwie grupy estrowe. Próby reakcji hydrolizy w przypadku tego typu pochodnych przeprowadziłem na dwóch, wybranych związkach, a dokładnie na 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(karboksy)benzenie (RFK-1), a także na 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3,6-dimetylo-1,2-bis(karboksy)benzenie (RBK-1), które przedstawiłem na rysunku 7.



Rysunek 7. Wielopodstawione pochodne benzenu wybrane do reakcji hydrolizy dwóch grup estrowych

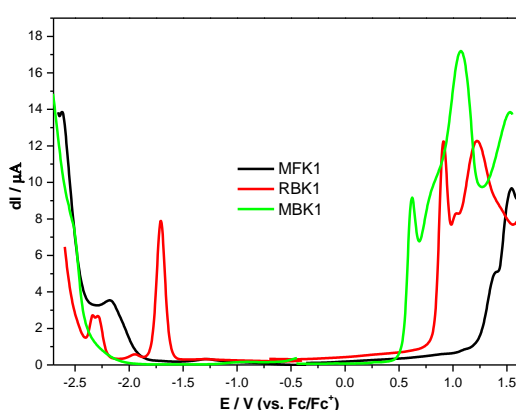
Podobnie jak w przypadku hydrolizy tetrapodstawionych pochodnych benzenu do reakcji hydrolizy pochodnych zawierających dwie grupy estrowe (RF-1 i RB-1) wykorzystałem jako zasadę KOH, w rozpuszczalniku jakim był DMSO (z 20% dodatkiem wody) (Schemat 46). Ze względu na dwie grupy estrowe w obydwu reakcjach (z pochodnymi RF-1 i RB-1) użyłem 6-krotnego nadmiaru KOH względem hydrolizowanych pochodnych. Reakcje prowadziłem w temperaturze 100°C, w czasie 24h. Następnie otrzymane kwasy wytrąciłem (za pomocą dodatku 10% wodnego roztworu HCl), odsączyłem, przemyłem wodą i suszyłem próżniowo. Uzyskane związki (podobnie jak pochodne benzenu z jedną grupą karboksylową) okazały się być czyste - wolne od substratów i produktów ubocznych. Finalnie otrzymałem 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(karboksy)benzen (RFK-1) z wydajnością 73%, w postaci białego ciała stałego, a także 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3,6-dimetylo-1,2-bis(karboksy)benzen (RBK-1) z wydajnością 56%, w postaci żółtego ciała stałego.



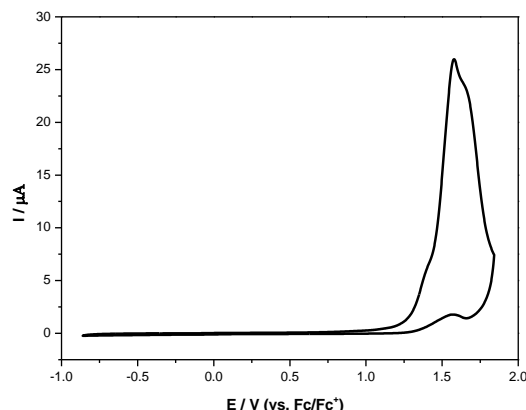
Schemat 46. Reakcja hydrolizy pochodnych kwasu benzenodikarboksylowego

3.7.2. Badania właściwości elektrochemicznych

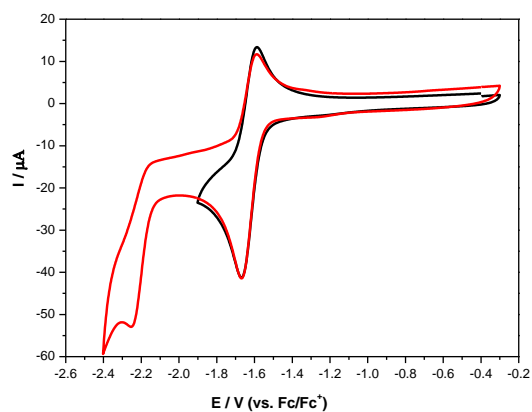
Przeprowadziłem również badania elektrochemiczne związków po reakcji hydrolizy. Jak widać na woltamogramie 19A zamiana fragmentu estrowego na grupę COOH wywiera znaczący wpływ na właściwości molekuly, szczególnie w przypadku redukcji. Co ciekawe, w przypadku MFK-1 staje się ona dwuetapowa, przy czym pierwszy jej etap jest w pełni odwracalny z termodynamicznego punktu widzenia. Hydroliza zmienia również właściwości związków podczas utleniania. Co ciekawe w przypadku RBK-1 polimeryzacja staje się niemożliwa w warunkach, w jakich przeprowadzano je dla wszystkich innych molekuł w ramach niniejszej pracy. Natomiast MBK-1 ulega polimeryzacji, jednakże zachowuje się zupełnie inaczej niż analog estrowy. W tym przypadku powstający polimer posiada dodatkowe pasmo oddomieszkowania z maksimum pików przy potencjale -0.2V . Jest on obecny zarówno podczas prowadzenia polimeryzacji (woltamogram 20), jak i podczas badania polimeru w roztworze wolnym od monomeru (woltamogram 21). Ponadto, polimer jest stabilny aż do potencjału 0.8V , powyżej którego następuje jego reorganizacja, a finalnie (powyżej 1.2V) degradacja.



A

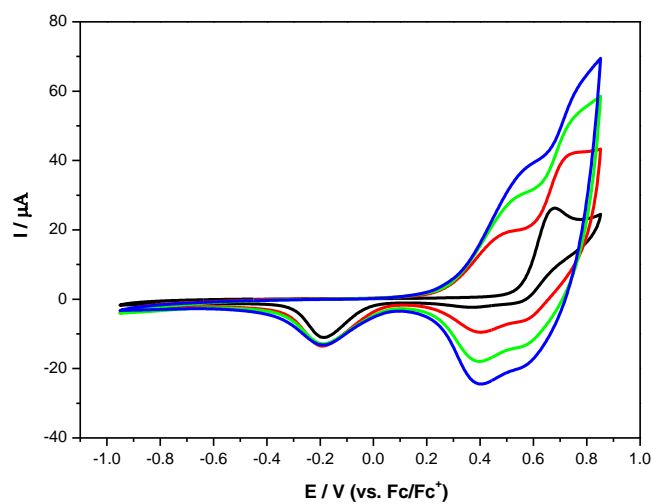


B

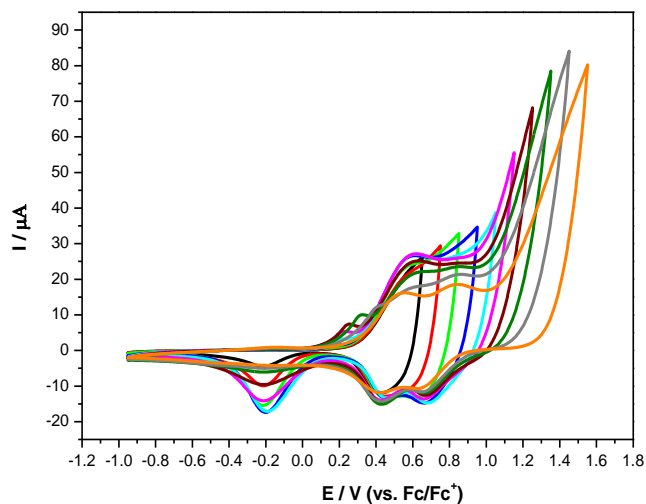


C

Woltamogram 19. Pomiar elektrochemiczny: **A** wykonany metodą DPV; **B** wykonany metodą CV dla związku MFK-1; **C** wykonany metodą CV dla związku RBK-1.



Woltamogram 20. Pomiar elektrochemiczny wykonany metodą CV dla MBK-1

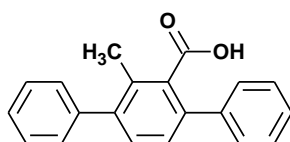


Woltamogram 21. Pomiar elektrochemiczny wykonany metodą CV dla poli-(MBK-1)

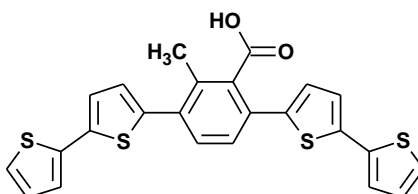
Tabela 12. Właściwości elektrochemiczne omawianych związków

| Związek | $E_{ox(CV)}$ | $E_{ox(DPV)}$ | $E_{red(CV)}$ | $E_{red(DPV)}$ | IP [eV] ¹ | EA[eV] ² | $E_{g\ el}$ [eV] ³ | E_g (DFT) [eV] |
|--------------|--------------|------------------------------|----------------|------------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------------|------------------|
| MFK-1 | 1.34 | 1.21 1.45 | -2.4 | -1.09 -2.04 | -6.44 | -2.7 | 3.74 | 5.11 |
| MBK-1 | 0.55 | 0.50 0.71 0.93 1.03 | -2.4 | -2.4 | -5.65 | -2.7 | 2.95 | 3.74 |
| RBK-1 | 0.8 | 0.77 1.07 | -1.63 -2.23 | -1.55 -2.19 -2.3 | -5.9 | -3.47 | 2.43 | 5.01 |

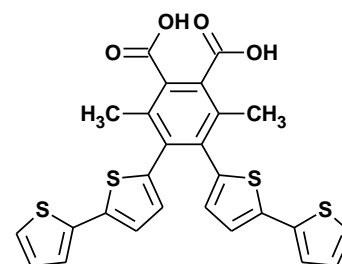
¹IP= -5,1- E_{CVox} ; ²EA= -5,1- E_{CVred} ; ³Eg= E_{ox} (onset) - E_{red} (onset)



MFK-1



MBK-1



RBK-1

Rysunek 8. Struktury omawianych związków

3.7.3. Obliczenia DFT

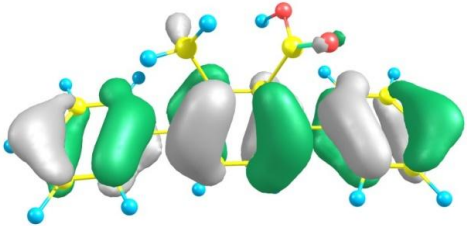
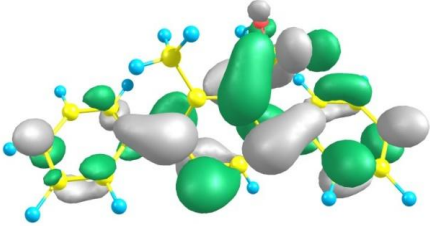
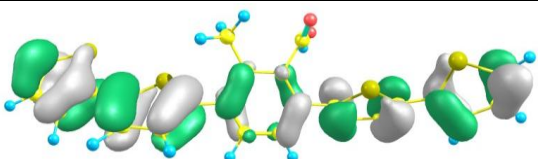
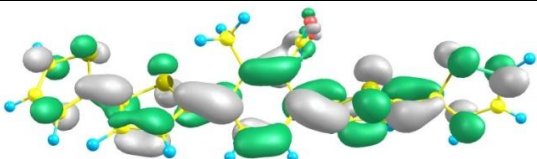
W niniejszym podrozdziale zostały omówione wyniki obliczeń DFT dla zsyntezowanych tetrapodstawionych pochodnych benzenu z grupą karboksylową, a także heksapodstawionych pochodnych benzenu z dwoma grupami karboksylowymi. Obliczenia wykonano na komputerach Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego (<http://www.wcss.wroc.pl>), grant obliczeniowy Nr 18. Do obliczeń wykorzystano oprogramowanie Gaussian09. W przypadku funkcjonału zastosowano B3LYP o bazie funkcyjnej 6-311+G dla wszystkich atomów w cząsteczce. W ramach obliczeń wykonanych przez mgr Agatę Szłapa-Kula zoptymalizowano geometrię cząsteczek, określono kształt oraz położenie orbitali HOMO i LUMO. Wykonane obliczenia pozwalają na lepsze zrozumienie wyników doświadczalnych pochodzących z pomiarów elektrochemicznych, a przez to relacji pomiędzy strukturą a właściwościami otrzymanych związków.

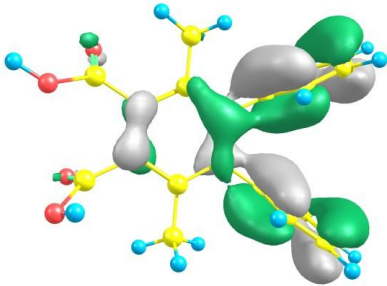
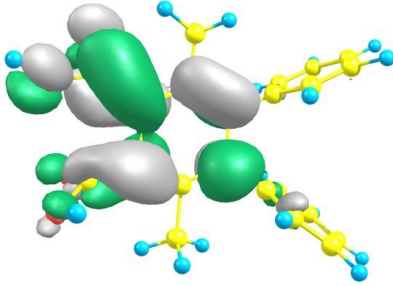
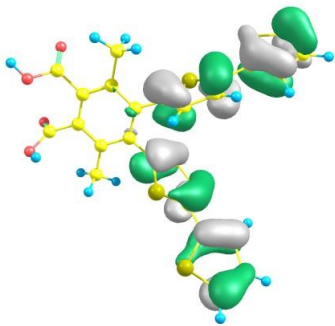
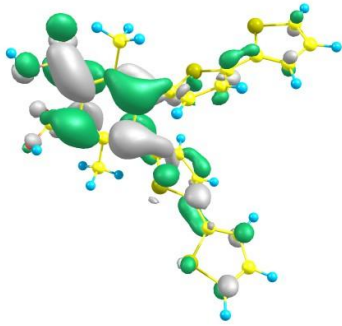
Dla tetrapodstawionych pochodnych benzenu z grupą karboksylową (MFK-1 i MBK-1) możemy zauważyć, iż orbital HOMO zlokalizowany jest na układzie elektronów π

centralnego pierścienia fenyłowego, jak również na układzie elektronów π podstawników - pierścieni fenyłowych w przypadku MFK-1 lub na układzie wiązań sprzężonych fragmentów 2,2'-bitiofen-5-yłowych, jeśli chodzi o MBK-1. LUMO dla związku MFK-1 zlokalizowane jest na antywiążących orbitalach pierścienia fenyłowego będącego rdzeniem cząsteczki oraz antywiążących orbitalach pierścieni fenyłowych w pozycji 3 i 6. W przypadku pochodnej MBK-1 orbital LUMO znajduje się na antywiążących orbitalach π^* pierścienia fenyłowego, orbitalach układów 2,2'-bitiofen-5-yłowych oraz orbitalu grupy karboksylowej. Jak należało się spodziewać dla opisanych powyżej pochodnych benzenu (MFK-1 i MBK-1) rozmieszczenie orbitali HOMO i LUMO jest podobne do rozmieszczenia orbitali ich analogów z grupami estrowymi (MF-1 i MB-1).

Rozważając orbital HOMO dla wielopodstawionych pochodnych benzenu z dwiema grupami karboksylowymi (RFK-1 i RBK-1) możemy zauważyć, iż w przypadku RFK-1 jest on umiejscowiony na układzie elektronów π centralnego pierścienia fenyłowego, jak również na układzie elektronów π pierścieni fenyłowych w pozycjach 4 i 5. Natomiast dla pochodnej RBK-1 HOMO obejmuje tylko orbitale π podstawników 2,2'-bitiofen-5-yłowych. LUMO dla omawianych związków znajduje się głównie na antywiążących orbitalach π^* pierścienia fenyłowego będącego rdzeniem cząsteczek, a także na grupach karboksylowych. Dodatkowo dla pochodnej RBK-1 LUMO obejmuje również podstawniki 2,2'-bitiofen-5-yłowe w pozycjach 4 i 5. Omawiane orbitale HOMO i LUMO dla związków RFK-1 i RBK-1 są umiejscowione podobnie jak orbitale związków analogicznych z grupami estrowymi (RF-1 i RB-1). Poniżej w tabeli 13 przedstawiłem kształt oraz położenie orbitali HOMO i LUMO dla omawianych związków.

Tabela 13. Kształt oraz położenie orbital HOMO i LUMO.

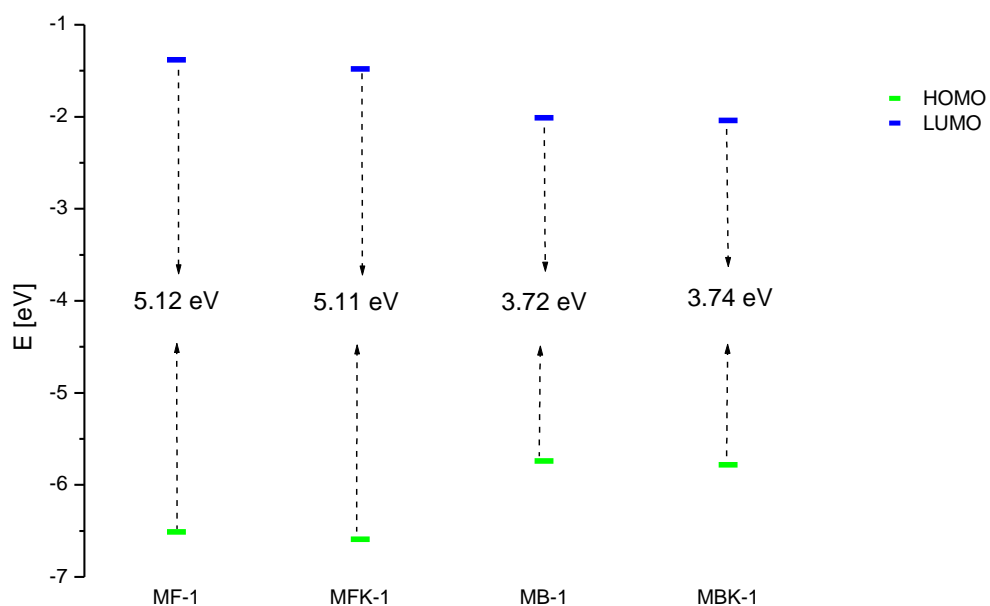
| | HOMO | LUMO |
|-------|---|--|
| MFK-1 |  |  |
| | E= -6.59 eV | E= -1.48 eV |
| MBK-1 |  |  |
| | E= -5.78 eV | E= -2.04 eV |

| | | |
|-------|---|--|
| RFK-1 |  |  |
| | E= -6.89 eV | E= -1.79 eV |
| RBK-1 |  |  |
| | E= -5.84 eV | E= -2.05 eV |

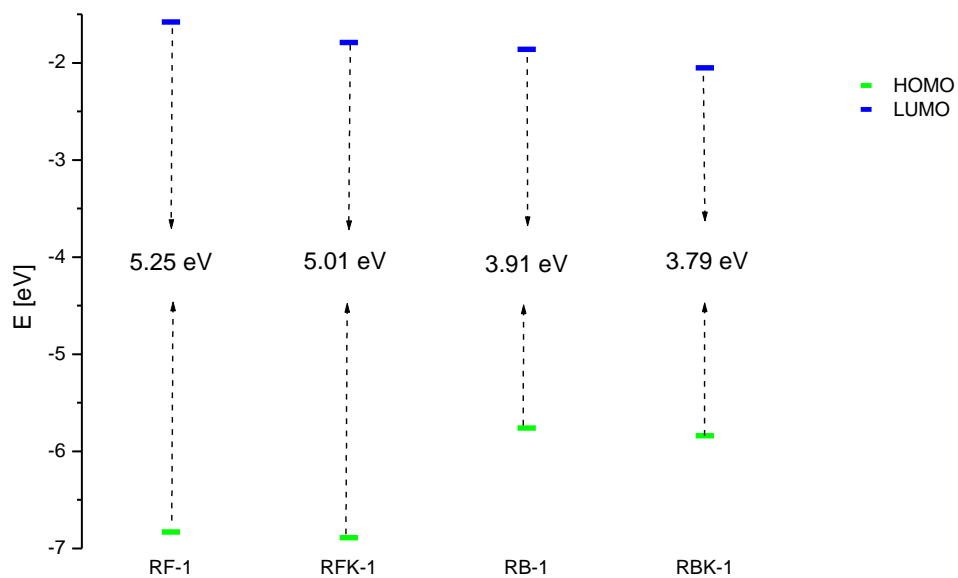
Obliczone wartości energii HOMO, LUMO oraz wartości przerwy energetycznej (E_g), zaprezentowałem w tabeli 14. Uzyskane wyniki przedstawiłem również na schematach 47 i 48. Jak widać, dla tetrapodstawionych pochodnych benzenu zmiana grupy estrowej na grupę karboksylową nie powoduje prawie żadnej zmiany w wartościach energii HOMO, LUMO oraz przerwy energetycznej. Inaczej jest w przypadku wielopodstawionych pochodnych benzenu, gdzie wymiana dwóch grup estrowych na dwie grupy karboksylowe powoduje zmianę wartości energii HOMO, LUMO, jak również przerwy energetycznej (o ponad 0.1 eV).

Tabela 14. Wartości energii HOMO, LUMO, przerwy energetycznej (E_g).

| Oznaczenie | HOMO [eV] | LUMO [eV] | E_g [eV] |
|------------|-----------|-----------|------------|
| MFK-1 | -6.59 | -1.48 | 5.11 |
| MBK-1 | -5.78 | -2.04 | 3.74 |
| RFK-1 | -6.89 | -1.79 | 5.01 |
| RBK-1 | -5.84 | -2.05 | 3.79 |



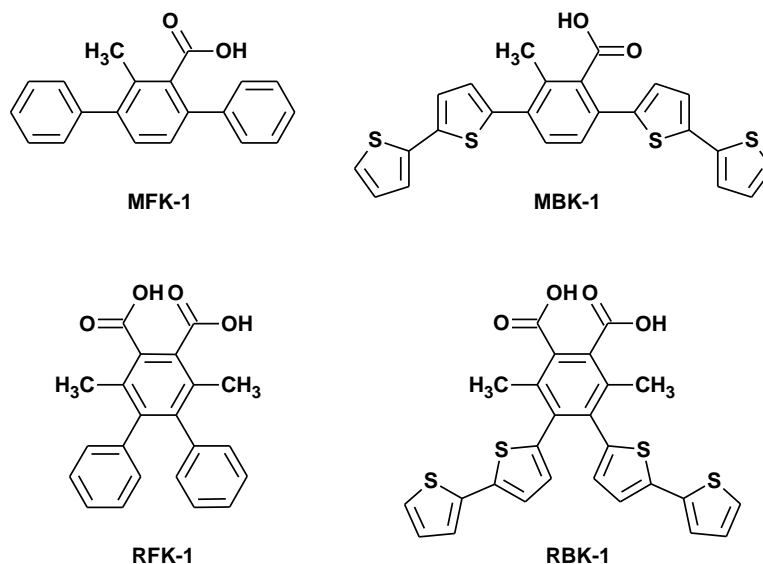
Scheamt 47. Diagram poziomów energetycznych orbitali molekularnych dla tetrapodstawionych pochodnych benzenu z grupa estrową (MF-1 i MB-1), a także z grupą karboksylową (MFK-1 i MBK-1)



Schemat 48. Diagram poziomów energetycznych orbitali molekularnych dla wielopodstawionych pochodnych benzenu z dwoma grupami estrowymi (RF-1 i RB-1), a także z dwoma grupami karboksylowymi (RFK-1 i RBK-1)

Podsumowanie podrozdziału

Opracowana metoda hydrolizy grupy estrowej w przypadku wielopodstawionych pochodnych benzenu jest niezwykle skutecznym i wydajnym rozwiązaniem w porównaniu do metod opisanych w literaturze, w odniesieniu do związków strukturalnie podobnych. Warto podkreślić, iż nie wymaga zastosowania drogich, trudno dostępnych odczynników. Natomiast metody wyodrębniania i oczyszczania produktów hydrolizy polegają na wytrąceniu (za pomocą HCl), sączeniu i suszeniu otrzymanych związków. W wyniku przeprowadzonych badań z powodzeniem poddałem reakcji hydrolizy cztery wielopodstawione pochodne benzenu otrzymując analogiczne związki zawierające grupy karboksylowe (MFK-1, MBK-1, RFK-1, a także RBK-1). Następnie wybrane produkty hydrolizy poddałem badaniom elektrochemicznym. Ponadto dla związków (MBK-1 i RBK-1) zawierających w swej strukturze dwa fragmenty elektropolimeryzowalne przeprowadziłem próby polimeryzacji. Warto podkreślić, iż zamiana fragmentu estrowego na grupę COOH wywiera znaczący wpływ na właściwości cząsteczek, zarówno w przypadku redukcji jak i utleniania. Co ciekawe w przypadku RBK-1 polimeryzacja staje się niemożliwa w warunkach w jakich przeprowadzano je dla wszystkich innych molekuł w ramach niniejszej pracy. Natomiast MBK-1 ulega polimeryzacji, jednakże zachowuje się zupełnie inaczej niż analog estrowy.



Rysunek 9. Struktury omawianych związków

4. Część eksperymentalna

4.1. Wykaz stosowanych odczynników

W niniejszej pracy wykorzystano dostępne handlowo odczynniki następujących firm: Sigma-Aldrich, Avantor (POCH), Acros, Fluka, Chempur, F.H. Odczynniki, Syntal Chemicals, Retaveni, Atomole, ABCR, Combi-Blocks, TCI i Linde gas.

1. Odczynniki ogólne i rozpuszczalniki:

Bezwodny siarczan(VI) sodu, bezwodny siarczan(VI) magnezu, wodorotlenek sodu, wodorotlenek potasu, siarczyn sodu, chlorek sodu, trietyloamina, kwas solny, siarczyn sodu, tiosiarczan sodu, jod, chlorek metylenu, chloroform, octan etylu, dimetyloformamid, tetrahydrofuran, dimetylosulfotlenek, heksan, benzen, toluen, bezwodny alkohol etylowy, alkohol metylowy, eter dietylowy, aceton.

Rozpuszczalniki stosowane w badaniach były oczyszczane w standardowy sposób. Np. toluen: destylacja z nad wodorku wapnia i suszenie sitami molekularnymi 3Å lub 4Å; benzen: destylowany z nad CaH_2 i suszony sitami molekularnymi 3Å.

2. Odczynniki specjalistyczne i katalizatory:

Butylolit (1.6 M roztwór w heksanie - Acros), 2,2'-bitiofen (Atomole), acetylooctan etylu (Acros), 2-metyloacetylooctan etylu (Acros), benzoiloctan etylu (Sigma-Aldrich), 2-benzyloacetylooctanu etylu (Acros), (2,3,4,5-tetrafluorobenzoilo)octan etylu (ABCR), butyrylooctan etylu (Acros), 3-okso-3-(cyklopropylo)propanian etylu (Sigma-Aldrich), acetylenodikarboksylan dietylu (Acros), fenyloacetylen (Acros), difenyloacetylen (Acros), trimetylosililoacetylen (Acros), węglanu dietylu (Acros), tert-butanolanu potasu (Acros), 2-acetylotiofen (Sigma-Aldrich), 2-acetylofuran (Sigma-Aldrich), 2-acetylo-N-metylopirol (Sigma-Aldrich), karbazol (Acros), bromku etylu (Sigma-Aldrich), N-jodosukcynoimid - NIS (ABCR), $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$ (ABCR), $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$ (Sigma-Aldrich), proszkowane sita molekularne 4Å (Acros), Argon (5.0 – Linde gas), Acetylen (Analityczny – Linde gas), CDCl_3 (Retaveni), CD_3SOCD_3 (Retaveni).

Wymienione poniżej odczynniki otrzymano wcześniej w Zakładzie Chemii Nieorganicznej, Metaloorganicznej i Katalizy: CuI, $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$.

3. Chromatografia cienkowarstwowa i kolumnowa

Stosowane w niniejszej pracy płytki do TLC z naniesionym żelem krzemionkowym 60 F254 pochodziły z firmy Merck. Plamki na płytkach obserwowano w świetle lampy UV ($\lambda = 254 \text{ nm}$ i 365 nm). Żel krzemionkowy 60 (60-120) mesh stosowany do chromatografii kolumnowej również pochodził z firmy Merck.

4.2. Techniki eksperymentalne i metody obliczeniowe

1. Aparatura wykorzystywana do potwierdzenia budowy otrzymanych związków

Widma NMR wykonano na aparacie Bruker Avance 400, (częstotliwość 400 MHz dla ^1H NMR, 100 MHz dla ^{13}C NMR) lub Bruker Avance 500, (częstotliwość 500 MHz dla ^1H NMR, 125 MHz dla ^{13}C NMR). W badaniach NMR jako rozpuszczalnik deuterowany zastosowano CDCl_3 . Widma związków wykonywane były w temperaturze pokojowej. HRMS wykonano na Spektrometrze AutoSpec Premier (przez grupę Pana Prof. Witolda Danikiewicza z IChO PAN), lub na Spektrometrze Waters Xevo G2 Q-TOF (przez grupę Pani Prof. Anny Chrobok z Politechniki w Gliwicach). Temperaturę topnienia wyznaczono korzystając z aparatu Stuart automatic melting point SMP40.

2. Niestandardowe szkło laboratoryjne

Jako fiolki reakcyjne do reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] wykorzystano kuwety \varnothing 16 mm z zakrętkami 16 mm Spectroquant® firmy Merck.

3. Badania elektrochemiczne

W niniejszej pracy do pomiarów elektrochemicznych wykorzystano potencjostat/galwanostat AUTOLAB PGSTAT128N (dokładność potencjału 0,02%, rozdzielczość potencjału 0,3 μV) firmy ECO CHEMIE BV. Elektrody stanowiły: elektroda pracująca (drut platynowy, elektroda z szklatego węgla), elektroda kwazi-referencyjna (drut srebrny), przeciwelektroda (drut platynowy z bardzo rozwiniętą powierzchnią). Układ został nasycony argonem z firmy Linde gas o czystości 5.0.

Pomiary metodą CV wykonano w naczynku pomiarowym z elektrolitem o stężeniu 1 M i stężeniu badanej substancji około 0,1 mM. Szybkość przemiatania potencjałem wynosiła 100 mV/s.

Pomiary metodą DPV wykonano w naczynku pomiarowym z elektrolitem o stężeniu 1 M i stężeniu badanej substancji około 0,1 mM. Krok potencjału wynosił 5 mV. Szybkość skanowania 10mV/s.

4. Obliczenia kwantowo-mechaniczne (DFT)

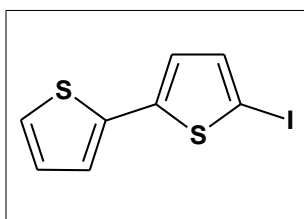
W ramach obliczeń DFT przeprowadzono optymalizację geometrii cząsteczek jak również wyznaczono ich wartości orbitali HOMO i LUMO. Obliczenia te posłużyły do wyznaczenia przerw energetycznych danych związków. Dla wybranej grupy związków zostały również przeprowadzone obliczenia w celu wyznaczenia wartości potencjału jonizacji

(IP) oraz powinowactwa do elektronu (EA). Dla wszystkich atomów w cząsteczkach związków zastosowano funkcjonal B3LYP i bazę funkcyjną 6-311++G. Obliczenia przeprowadzono z użyciem programu Gaussian09. *Obliczenia wykonano na komputerach Wrocławskiego Centrum Sieciowo-Superkomputerowego (<http://www.wcss.pl>), grant obliczeniowy Nr 18.*

4.3. Otrzymywanie podstawowych układów z motywem 2,2'-bitiofenowym

Synteza 5-jodo-2,2'-bitiofenu

Przepis własny



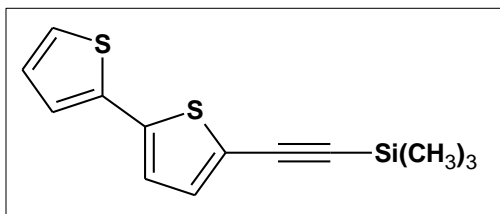
Do kolby dwuszyjnej o pojemności 2l, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną, mieszadło magnetyczne, wkraplacz zabezpieczony septum, a także bubbler umożliwiający stały i równomierny przepływ argonu wprowadzono nasycony argonem roztwór 15,0 g (90,21 mmol) 2,2'-bitiofenu w mieszaninie 730 ml heksanu i 310 ml eteru dietylowego. Mieszaninę reakcyjną w kolbie ogrzano do wrzenia, a następnie po ochłodzeniu do temperatury pokojowej kolbę umieszczono w łaźni lodowej chłodząc mieszaninę reakcyjną do temperatury 0°C. W kolejnym kroku poprzez gumowe septum, którym był zamknięty wkraplacz, wstrzyknięto do niego 45 ml 1,6 M n-BuLi, po czym w czasie około 55 minut wkraplano n-BuLi do mieszaniny reakcyjnej. Po dodaniu całej objętości n-BuLi odstawiono łaźnię lodową i powoli doprowadzono mieszaninę reakcyjną do temperatury pokojowej, a następnie dodano 18 g (70,21 mmol) sypkiego jodu. Po dodaniu jodu, mieszanina reakcyjna w kolbie przyjęła intensywnie brązowe zabarwienie. Kolbę osłonięto od dostępu światła i jej zawartość mieszano w temperaturze pokojowej przez 24 godziny. Po tym czasie mieszaninę poreakcyjną, ekstrahowano wodnym roztworem siarczynu sodu. Otrzymane frakcje wodne odrzucono, natomiast z frakcji organicznej – po jej uprzednim, standardowym wysuszeniu - odparowano lotne frakcje. Uzyskany produkt, w postaci żółtej oleistej cieczy, oczyszczono chromatograficznie na żelu krzemionkowym, stosując heksan jako eluent. Otrzymano 21,7 g 5-jodo-2,2'-bitiofenu z wydajnością 69 %. Otrzymany preparat zawierał około 20% bitiofenu oraz mniej niż 0,5% diiodopochodnych (głównie 5,5'-diiodo-2,2'-bitiofenu). Bez dalszego oczyszczania był stosowany do kolejnych syntez.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.24 (dd, J = 3.9, 1.2 Hz, 1H), 7.18 (d, J = 3.8 Hz, 1H), 7.15 (dd, J = 3.6, 1.2 Hz, 1H), 7.04 (dd, J = 5.1, 3.6 Hz, 1H), 6.88 (d, J = 3.8 Hz, 1H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 122.57, 123.61, 124.47, 125.94, 128.45, 133.99, 137.43, 138.52.

Charakterystyka otrzymanego związku została przedstawiona w artykule opublikowanym w czasopiśmie Synthetic Metals [105].

Synteza 5-(2-trimetylosililoetynylo)-2,2'-bitiofenu

Przepis własny

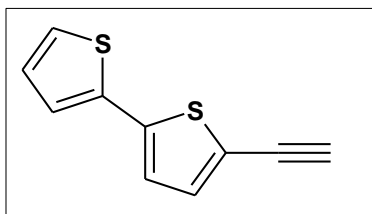


Do kolby o pojemności 50 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny wprowadzono roztwór 0,80 g (2,73 mmol) 5-jodo-2,2'-bitiofenu w 20 ml benzenu. Następnie do mieszaniny reakcyjnej dodano 0,08 g (0,11 mmol) $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ i 0,10 g (0,53 mmol) jodku miedzi(I) oraz 0,45 ml (3,28 mmol) trimetylosililoacetylenu. W kolejnym kroku do mieszaniny reakcyjnej wstrzyknięto kroplami 1,52 ml (10,93 mmol) trietyloaminy. Całość pozostawiono na 24h, intensywnie mieszając w temperaturze pokojowej. Po 24 h mieszaninę poreakcyjną przesączono, a z przesączu odparowano lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej. Otrzymany w ten sposób surowy produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym stosując jako eluent heksan. Otrzymano czysty produkt w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 75%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 0.26 (s, 9H), 7.01 (d, $J = 3.8$ Hz, 2H), 7.02 (dd, $J = 5.3$; 3.6 Hz, 1H), 7.13 (d, $J = 3.8$ Hz, 2H), 7.18 (dd, $J = 3.6$; 1.1 Hz, 1H), 7.23 (dd, $J = 5.1$; 1.1 Hz, 1H). **^{13}C NMR** (100 MHz, CDCl_3) δ 0.21, 97.75, 100.26, 122.17, 123.61, 124.60, 125.36, 128.26, 133.77, 137.03, 139.22. **HRMS** (EI) obliczono dla $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{S}_2\text{Si}$ (M^+): 262.0306, otrzymano 262.0299. Charakterystyka otrzymanego związku została przedstawiona w artykule opublikowanym w czasopiśmie Synthetic Metals [105].

Synteza 5-etynylo-2,2'-bitiofenu

Przepis własny



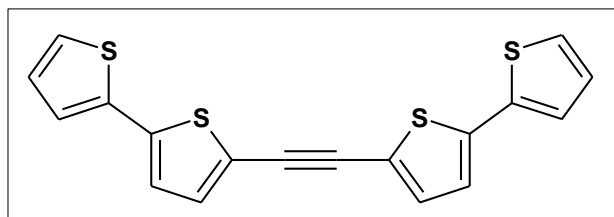
Do kolby o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne wprowadzono roztwór 0,50 g (1,91 mmol) 5-(2-trimetylosililoetynylo)-2,2'-bitiofenu w 115 ml tetrahydrofuranu. W osobnej kolbie o pojemności 50 ml rozpuszczono 0,53 g (9,38 mmol) wodorotlenku potasu w minimalnej ilości wody, a do powstałego roztworu dodano 20 ml metanolu. Tak sporządzony roztwór dodano do uprzednio przygotowanej mieszaniny reakcyjnej. Całość pozostawiono na 24h, intensywnie mieszając w temperaturze pokojowej. Po 24 h z mieszaniny poreakcyjnej odparowano lotne frakcje na

próżniowej wyparce rotacyjnej. Otrzymaną pozostałość ekstrahowano w układzie woda: chloroform. Otrzymane frakcje wodne odrzucono, natomiast z frakcji organicznej – po jej uprzednim, standardowym wysuszeniu - odparowano lotne frakcje. Otrzymano produkt w postaci żółtobrazowego oleju z wydajnością 91%. Bez dalszego oczyszczania wykorzystano go do dalszych syntez.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 3.39 (s, 1H), 7.02 (d, J = 3.8 Hz, 1H) 7.02 (dd, J = 5.0; 3.7 Hz 1H), 7.17 (d, J = 3.8 Hz 1H), 7.18 (dd, J = 3.7; 1.2 Hz, 1H), 7.24 (dd, J = 5.1; 1.1 Hz, 1H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 76.45, 79.63, 121.71, 123.51, 124.50, 125.77, 128.53, 133.84, 137.14, 139.79. **HRMS** (EI) obliczono dla C₁₀H₆S₂ (M⁺): 189.9911, otrzymano 189.9905. Charakterystyka otrzymanego związku została przedstawiona w artykule opublikowanym w czasopiśmie Synthetic Metals [105].

Synteza 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetylen

Przepis własny



Do kolby o pojemności 1L zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne, a także zestaw do stałego i równomiernego przepływu mieszaniny acetylenu i argonu

wprowadzono roztwór 17,9 g uprzednio opisanego preparatu zawierającego 15,00 g (51,30 mmol) 5-jodo-2,2'-bitiofenu w 750 ml acetonu. Następnie dodano 0,75 g (1,10 mmol) [PdCl₂(PPh₃)₂], 1,13g (5,90 mmol) jodku miedzi, po czym wkroplono do mieszaniny reakcyjnej 11,25 ml (81,00 mmol) NEt₃ i przepuszczano acetylen w mieszaninie z argonem w stosunku około 3:1, w czasie 6h. Po zakończeniu przepuszczania acetyleny, mieszaninę reakcyjną pozostawiono z aktywnym mieszanym na 24h. Po tym czasie do mieszaniny poreakcyjnej dodano 300 ml chlorku metylenu i całość przesączono. Otrzymany roztwór odparowano na wyparce rotacyjnej i oczyszczono chromatograficznie na żelu krzemionkowym, stosując heksan jako eluentu. Otrzymano 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetylen w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 65%.

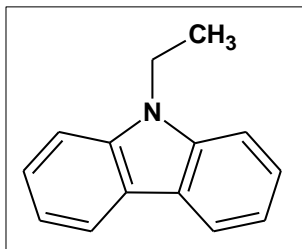
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.25 (dd, J = 5.1, 1.1 Hz, 1H), 7.20 (dd, J = 3.6, 1.1 Hz, 1H), 7.17 (d, J = 3.8 Hz, 1H), 7.07 (d, J = 3.8 Hz, 1H), 7.03 (dd, J = 5.1, 3.6 Hz, 1H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 87.63, 121.81, 123.97, 124.70, 125.47, 128.33, 133.34, 137.04, 139.77. **Temp. topnienia:** 163.0 (±0.5)°C. **HRMS** (EI) obliczono dla C₁₈H₁₀S₄ (M⁺): 353.9665, otrzymano 353.9350. Charakterystyka otrzymanego związku została przedstawiona w

artykule opublikowanym w czasopiśmie *Synthetic Metals* [105], a także w artykule w czasopiśmie [112].

4.4. Otrzymywanie podstawowych układów z motywem *N*-etylokarbazolowym

Otrzymywanie *N*-etylokarbazolu

Przepis literaturowy [106]

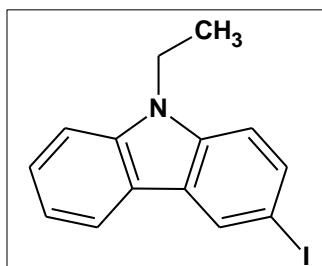


Do kolby dwuszyjnej o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny, bubbler (umożliwiający stały i równomierny przepływ argonu) oraz gumowe septum, wprowadzono 10,00 g (59,80 mmol) handlowo dostępnego karbazolu oraz 2,6 g (65,00 mmol) wodorotlenku sodu. Następnie dodano 50 ml DMSO. Kolbę umieszczono w łaźni olejowej, ogrzewając powstałą mieszaninę reakcyjną przez 40 minut, w temperaturze 60 °C. Po tym czasie do kolby dodano kroplami (poprzez gumowe septum) 7,10 g (4,85 ml, 65,15 mmol) bromku etylu, a następnie całość ogrzewano przez 6 godzin, w temperaturze 60°C. Po 6 godzinach do mieszaniny poreakcyjnej dodano wody (150 ml) a powstały biały osad odsączono na lejku ze spiekem G4. W kolejnym kroku osad rozpuszczono w chloroformie, roztwór wysuszono bezwodnym siarczanem(VI) magnezu i odparowano rozpuszczalnik. Uzyskany produkt oczyszczono chromatograficznie na żelu krzemionkowym stosując jako eluent mieszaninę heksan : tetrahydrofuran w stosunku 5 : 1. *N*-etylokarbazol otrzymano w postaci białego ciała stałego z wydajnością 70%.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.15 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.51 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.44 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.27 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 4.40 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.46 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H). **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃)** δ 140.00, 139.14, 133.88, 129.34, 126.44, 125.56, 121.77, 120.68, 119.41, 110.59, 108.73, 81.29, 37.69, 13.83. **Temp. topnienia:** 69,0 (±0.5)°C. **HRMS (ESI)** obliczono dla C₁₄H₁₄N (M+H)⁺: 196.1126, otrzymano 196.1127.

Synteza 3-jodo-N-etylokarbazolu

Przepis literaturowy [130]

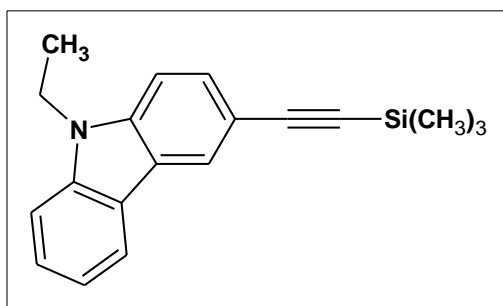


Do kolby stożkowej o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz bubbler (zapewniający stały i równomierny przepływ argonu), wprowadzono 5.09 g (26,05 mmol) N-etylokarbazolu w 100 ml chloroformu. Do powstałej mieszaniny reakcyjnej dodano (małymi porcjami) 5,86 g (26,05 mmol) NIS-u (łącznie czas dodawania 30 minut), a następnie 30 ml kwasu octowego. Całość pozostawiono na 16 godzin, intensywnie mieszając a następnie mieszaninę poreakcyjną ekstrahowano w układzie chloroform : wodny roztwór Na_2SO_3 . Fazę organiczną osuszone za pomocą bezwodnego Na_2SO_4 , przesączono i odparowano na próżniowej wyparce rotacyjnej. Otrzymany produkt oczyszczono chromatograficznie na żelu krzemionkowym, stosując jako eluent mieszaninę heksan : tetrahydrofuran (w stosunku 5:1). Otrzymano 3-jodo-N-etylokarbazol w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 63%.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.41 (s, 1H), 8.04 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.71 (dd, $J = 8.5, 1.5$ Hz, 1H), 7.50 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H), 7.40 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.25 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.19 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 4.33 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.42 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). **^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3)** δ 140.01, 139.14, 133.88, 129.34, 126.44, 125.57, 121.78, 120.67, 119.41, 110.59, 108.73, 81.29, 37.68, 13.82. **Temp. topnienia:** 83,0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NI}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$: 322.0093, otrzymano 322.0090.

Synteza 3-(2-trimetylosililoetynylo)-N-etylokarbazolu

Przepis własny



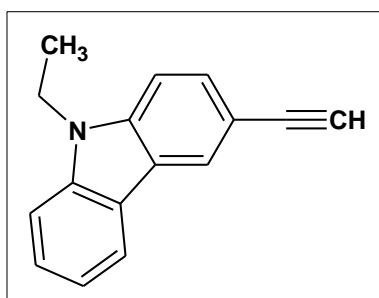
Do kolby o pojemności 100 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny oraz bubbler (zapewniający stały i równomierny przepływ argonu), wprowadzono 0,20 g (0,28 mmol) prekursora katalizatora palladowego $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$, 0,23 g (1,22 mmol) CuI , a także 2,00 g (6,23 mmol) 3-jodo-N-etylokarbazolu w 46 ml benzenu. Do powstałej mieszaniny reakcyjnej dodano kroplami 1,31 ml (9,55 mmol) trimetylosililoacetyleny, a następnie (również kroplami) 3,33 ml (23,95 mmol) trietyloaminy. Mieszaninę reakcyjną pozostawiono na 24 godziny, intensywnie mieszając. Po tym czasie

mieszaninę poreakcyjną przesączono, a z otrzymanego przesączu odparowano lotne frakcje na wyparce rotacyjnej. Otrzymany surowy produkt oczyszczono chromatograficznie na żelu krzemionkowym stosując jako eluent mieszaninę heksan : toluen (w stosunku 3:1). Czysty 3-(2-trimetylosililoetynylo)-N-etylokarbazol otrzymano z wydajnością 83%, w postaci żółtego ciała stałego.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.25 (s, 1H), 8.07 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.58 (dd, *J* = 8.5, 1.5 Hz, 1H), 7.52 – 7.46 (m, 1H), 7.41 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.32 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.29 – 7.22 (m, 1H), 4.35 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 1.43 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H), 0.30 (s, 9H). **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃)** δ 140.46, 139.83, 129.77, 126.23, 124.73, 122.92, 120.70, 119.50, 113.24, 108.80, 108.42, 106.89, 91.75, 37.78, 13.92, 0.35. **HRMS** (ESI) obliczono dla C₁₉H₂₂NSi (M+H)⁺: 292.1522, otrzymano 292.1519.

Synteza 3-etynylo-N-etylokarbazolu

Przepis własny



Do kolby o pojemności 750 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny, wprowadzono 2,17 g (7,45 mmol) 3-(2-trimetylosililoetynylo)-N-etylokarbazolu w 448 ml THF-u. W osobnej zlewce przygotowano roztwór 2,05 g (36,59 mmol) KOH rozpuszczony w 78 ml metanolu, który następnie dodano do kolby zawierającej mieszaninę reakcyjną. Całość pozostawiono na 24 godziny, intensywnie mieszając. Po upływie 24 godzin z mieszaniny poreakcyjnej odparowano lotne frakcje na próżniowej wyparce rotacyjnej, a otrzymaną pozostałość ekstrahowano trzykrotnie w układzie chloroform : wodny roztwór NaCl. Otrzymane frakcje wodne odrzucono, natomiast z frakcji organicznej – po jej uprzednim, standardowym wysuszeniu - odparowano lotne frakcje. Uzyskany produkt, w postaci brązowego gęstego oleju otrzymano z wydajnością 96%.

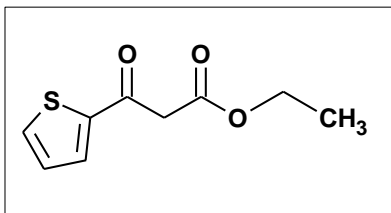
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.28 (s, 1H), 8.09 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.61 (dd, *J* = 8.5, 1.5 Hz, 1H), 7.53 – 7.46 (m, 1H), 7.41 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.34 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.30 – 7.23 (m, 2H), 4.42 – 4.31 (m, 2H), 3.08 (s, 3H), 1.44 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H). **¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃)** δ 140.44, 139.91, 130.27, 129.73, 126.30, 124.92, 124.82, 120.68, 119.52, 112.09, 108.81, 108.53, 85.25, 75.21, 37.74, 13.88. **HRMS** (EI) obliczono dla C₁₆H₁₄N (M+H)⁺: 220.1126, otrzymano 220.1131.

4.5. Otrzymywanie β -ketoestrów z podstawnikami heteroaromatycznymi

Zmodyfikowany przepis literaturowy [113]

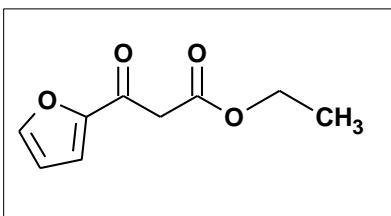
Do kolby dwuszynej o pojemności 50 ml, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i dipol magnetyczny, wprowadzono 13 ml (109 mmoli) węglańu dietylu w 7 ml toluenu. Mieszaninę reakcyjną doprowadzono do temperatury 60°C po czym dodano porcjami 4,8 g (43 mmoli) tert-butanolanu potasu. Po wprowadzeniu całości tert-butanolanu potasu mieszaninę reakcyjną pozostawiono na 0,5 h w temperaturze 65°C intensywnie mieszając. W kolejnym etapie syntezy podniesiono temperaturę reakcji do 75°C, a następnie dodawano kroplami 3,33 g (26 mmoli) odpowiedniego ketonu w 7 ml toluenu. Po dodaniu ketonu mieszaninę reakcyjną ogrzano do temperatury 80°C. Temperaturę tę utrzymywano przez 45 minut po czym całość ochłodzono do temperatury pokojowej i ekstrahowano w układzie octan etylu /woda z NaCl. Otrzymane frakcje wodne odrzucono, natomiast frakcje organiczną wysuszono bezwodnym siarczanem(VI) magnezu i odparowano z niej rozpuszczalnik na wyparce. Uzyskany produkt, w postaci oleistej cieczy, oczyszczono chromatograficznie na żelu krzemionkowym, stosując odpowiednio dobrany eluent dla każdego związku.

3-Okso-3-(tiofen-2-ylo)propanian etylu



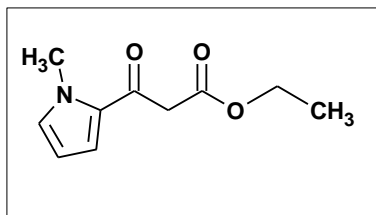
Produkt otrzymano w postaci bursztynowego oleju z wydajnością równą 60%. Jako eluent zastosowano układ heksan : octan etylu (3:1). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.72 (dd, $J = 3.8, 1.1$ Hz, 1H), 7.68 (dd, $J = 4.9, 1.1$ Hz, 1H), 7.13 (dd, $J = 4.9, 3.8$ Hz, 1H), 4.19 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 3.90 (s, 2H), 1.24 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 184.99, 166.89, 143.12, 134.92, 133.35, 128.35, 61.39, 46.27, 13.96. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{NaS}$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$: 221.0248, otrzymano 221.0248.

3-Okso-3-(furan-2-ylo)propanian etylu



Produkt otrzymano w postaci ciemnobrązowego oleju z wydajnością równą 35%. Jako eluent zastosowano układ heksan : octan etylu (5:1). $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.59 (s, 1H), 7.25 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 6.55 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H), 4.17 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 3.82 (s, 2H), 1.23 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 180.98, 166.94, 151.90, 147.06, 118.32, 112.67, 61.38, 45.37, 13.97. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Na}$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$: 205.0477, otrzymano 205.0477.

3-Okso-3-(N-metylopirol-2-ilo)propanian etylu



Produkt otrzymano w postaci ciemno bursztynowego oleju z wydajnością równą 26%. Jako eluent zastosowano układ heksan : eter dietylowy (1:1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 6.92 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H), 6.81 (s, 1H), 6.09 (dd, *J* = 3.5, 2.5 Hz, 1H), 4.15 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 3.89 (s, 3H), 3.75 (s, 2H), 1.22 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 182.23, 167.89, 131.99, 129.90, 120.45, 108.44, 61.19, 46.36, 37.54, 14.09. **HRMS** (ESI) obliczono dla C₁₀H₁₃O₃NNa (M+Na)⁺: 218.0793, otrzymano 218.0798.

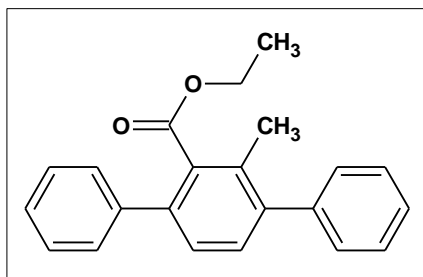
4.6. Otrzymywanie tetrapodstawionych pochodnych benzenu

Synteza tetrapodstawionych pochodnych benzenu zawierających motywy fenyłowe

Przepis literaturowy [66, 67]

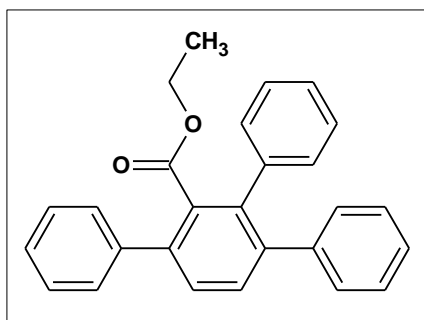
W kolbie o pojemności 25 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny i bubbler zapewniający stały i równomierny przepływ argonu, umieszczono (1,28 mmol) odpowiedniego β-ketoestru, (327 mg, 3,20 mmol) fenyloacetyleny, (20 mg, 0,0735 mmol) [MnBr(CO)₅], a także (23 mg) MS4Å (co stanowiło 115 % masy katalizatora manganowego). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 80°C przez 24h, intensywnie mieszając. Po tym czasie mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, a następnie dodano do niej kroplami 1 ml 10% roztworu HCl w eterze dietylowym. Finalnie otrzymaną mieszaninę poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, stosując odpowiednio dobrany eluent dla każdego związku.

3,6-Difenylo-2-metyloetoksykarbonylobenzen (MF-1)



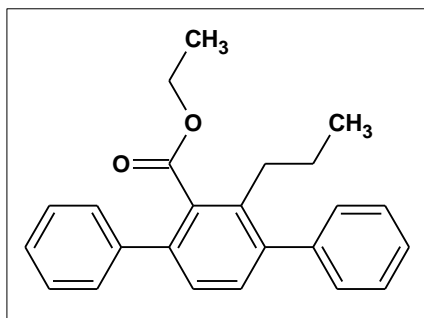
Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego z wydajnością równą 76%. Jako eluent zastosowano mieszaninę heksan : octan etylu 19:1. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.44 – 7.31 (m, 12H), 4.09 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.28 (s, 3H), 0.99 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 170.15, 141.87, 141.36, 140.88, 139.17, 134.58, 132.56, 130.97, 129.46, 128.61, 128.40, 128.37, 127.54, 127.29, 127.21, 61.19, 17.78, 13.85. **Temp. topnienia:** 106.5 (±0.5)°C. **HRMS** (EI) obliczono dla C₂₂H₂₀O₂ (M⁺): 316.1463, otrzymano 316.1464.

2,3,6-Trifenyloetoksykarbonylobenzen (MF-2)



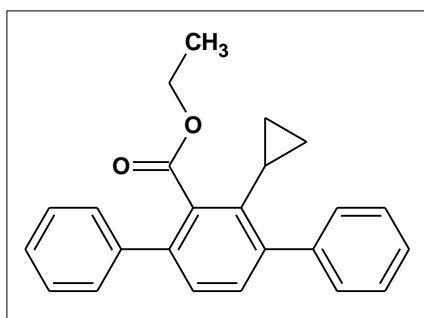
Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego z wydajnością równą 71%. Jako eluent zastosowano mieszaninę heksan : octan etylu (10:1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.57 – 7.35 (m, 7H), 7.24 – 7.08 (m, 10H), 3.80 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 0.79 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 169.05, 140.69, 140.63, 140.32, 138.91, 138.74, 138.27, 134.71, 131.04, 130.27, 129.83, 129.01, 128.62, 128.27, 127.71, 127.55, 126.98, 126.57, 60.78, 13.43. **Temp. topnienia:** 129.0 (±0.5)°C. **HRMS** (ESI) obliczono dla C₂₇H₂₂O₂ (M+Na)⁺: 401.1516, otrzymano 401.1517.

3,6-Difenylo-2-propyloetoksykarbonylobenzen (MF-3)



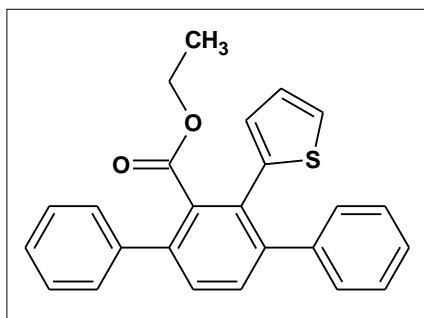
Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego z wydajnością równą 59%. Jako eluent zastosowano mieszaninę heksan : octan etylu (20:1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.51 – 7.32 (m, 12H), 4.11 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.75 – 2.62 (m, 2H), 1.56 – 1.41 (m, 2H), 1.03 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 0.79 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 170.02, 141.75, 141.45, 140.92, 139.38, 137.68, 133.99, 131.16, 129.24, 128.52, 128.20, 128.09, 127.34, 127.07, 127.05, 60.93, 32.87, 24.64, 14.40, 13.65. **Temp. topnienia:** 111.7 (±0.5)°C. **HRMS** (ESI) obliczono dla C₂₄H₂₄O₂Na (M+Na)⁺: 367.1674, otrzymano 367.1677.

3,6-Difenylo-2-cyklopropyloetoksykarbonylobenzen (MF-4)



Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego z wydajnością równą 47%. Jako eluent zastosowano mieszaninę heksan : octan etylu (20:1). **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.44 – 7.30 (m, 12H), 4.08 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.19 – 2.15 (m, 1H), 1.00 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H), 0.60 (q, *J* = 5.8 Hz, 2H), 0.18 (q, *J* = 5.7 Hz, 2H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 169.98, 143.14, 141.46, 140.71, 139.06, 137.32, 137.00, 131.21, 129.54, 128.58, 128.36, 128.04, 128.01, 127.49, 126.99, 61.03, 14.47, 13.82, 8.48. **Temp. topnienia:** 116,3 (±0.5)°C. **HRMS** (EI) obliczono dla C₂₄H₂₂O₂ (M+): 342.1620, otrzymano 342.1633.

3,6-Difenylo-2-(tiofen-2-ylo)-etoksykarbonylobenzen (MF-5)



Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego z wydajnością równą 54%. Jako eluent zastosowano mieszaninę heksan : octan etylu (15:1). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.40 – 7.23 (m, 13H), 7.14 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 6.89 (dd, J = 4.8, 3.8 Hz, 1H), 4.08 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 1.08 (t, J = 7.1 Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 171.39, 147.23, 143.78, 139.12, 137.14, 135.93, 128.52, 128.14, 127.89, 127.83, 126.64, 125.86, 125.67, 125.21, 123.86, 122.93, 61.30, 13.97. **Temp. topnienia:** 119,8 (± 0.5) $^\circ\text{C}$. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{S}$ ($\text{M}+\text{H}$) $^+$: 385.1262, otrzymano 385.1259.

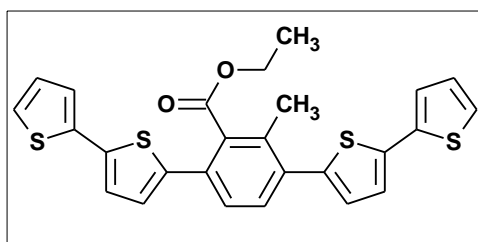
Synteza tetrapodstawionych pochodnych benzenu zawierających motyw

2,2'-bitiofenowe

Zmodyfikowany przepis literaturowy [66, 67]

W kolbie o pojemności 25 ml zaopatrzonej w dipol magnetyczny i bubbler zapewniający stały i równomierny przepływ argonu, umieszczono (1,28 mmol) odpowiedniego β -ketoestru, (609 mg, 3,20 mmol) 5-etynylo-2,2'-bitofenu, (20 mg, 0,0735 mmol) $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$, a także (23 mg) $\text{MS4}\text{\AA}$ (co stanowiło 115 % -Mn kat.). Mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 80 $^\circ\text{C}$ przez 48h, intensywnie mieszając. Po tym czasie mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, a następnie dodano do niej kroplami 1 ml 10% roztworu HCl w eterze dietylowym. Finalnie otrzymaną mieszaninę poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, stosując jako eluent mieszaninę toluen : heksan (3:1), dla każdego związku.

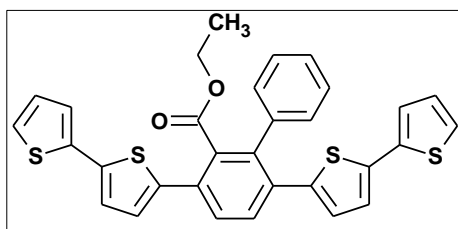
1,4-Bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-metylo-2-etoksykarbonylobenzen (MB-1)



Produkt otrzymano w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością równą 69%. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.48 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.38 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.25 – 7.23 (m, 2H), 7.22 – 7.19 (m, 2H), 7.17 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 7.13 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 7.06 – 7.02 (m, 3H), 6.97 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 4.30 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 2.45 (s, 3H), 1.24 (t, J = 7.1 Hz, 3H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 168.68, 139.56, 138.99, 138.77, 138.71,

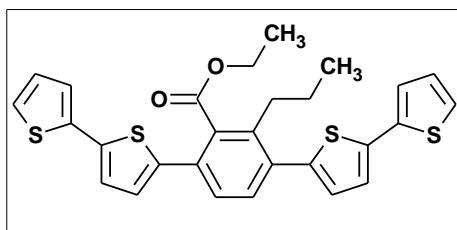
137.04, 136.91, 135.15, 134.80, 133.12, 132.57, 132.43, 130.40, 128.75, 128.07, 128.06, 127.59, 124.99, 124.91, 124.35, 124.26, 124.25, 124.14, 62.14, 41.02, 13.95. **Temp. topnienia:** 118,3 (± 0.5) $^{\circ}$ C. **HRMS** (EI) obliczono dla $C_{26}H_{20}O_2S_4$ (M^{+}): 492.0346, otrzymano 492.0361.

1,4-Bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-fenylo-2-etoksykarbonylobenzen (MB-2)



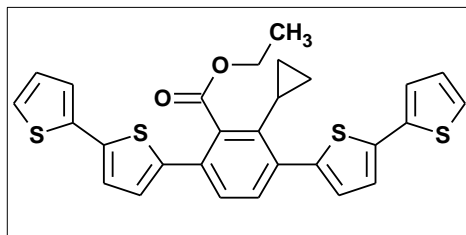
Produkt otrzymano w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością równą 64%. **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$): δ 7.67 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.55 (d, J = 8.2 Hz, 1H), 7.36 – 7.27 (m, 5H), 7.23 (dd, J = 5.0 Hz, J = 0.7 Hz, 1H), 7.20 (dd, J = 3.6 Hz, J = 0.8 Hz, 1H), 7.17 (dd, J = 5.1 Hz, J = 0.9 Hz, 1H), 7.12 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 7.09 (d, J = 3.8 Hz, 1H), 7.05 (dd, J = 3.5 Hz, J = 0.8 Hz, 1H), 7.03 (dd, J = 5.0 Hz, J = 3.6 Hz, 1H), 6.97 (dd, J = 5.0 Hz, J = 3.6 Hz, 1H), 6.89 (d, J = 3.8 Hz, 1H), 6.50 (d, J = 3.8 Hz, 1H), 3.90 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 0.89 (t, J = 7.1 Hz, 3H). **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$): δ 168.55, 140.72, 139.72, 138.31, 138.02, 138.00, 137.87, 137.16, 137.11, 134.85, 133.25, 130.49, 130.30, 130.26, 129.14, 128.09, 128.00, 127.89, 127.79, 127.31, 124.64, 124.41, 124.30, 123.90, 123.69, 123.61, 61.23, 13.56. **Temp. topnienia:** 137,0 (± 0.5) $^{\circ}$ C. **HRMS** (EI) obliczono dla $C_{31}H_{22}O_2S_4$ (M^{+}): 554.0503, otrzymano 554.0482.

1,4-Bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-propylo-2-etoksykarbonylobenzen (MB-3)



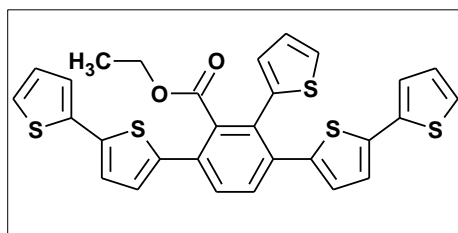
Produkt otrzymano w postaci brązowego gęstego oleju z wydajnością równą 48%. **1H NMR** (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7.45 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.37 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.25 – 7.23 (m, 2H), 7.22 – 7.20 (m, 2H), 7.18 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 7.13 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 7.06 – 7.02 (m, 3H), 6.97 (d, J = 3.7 Hz, 1H), 4.29 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 2.81 – 2.73 (m, 2H), 1.67 – 1.58 (m, 2H), 1.24 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 0.92 (t, J = 7.3 Hz, 3H). **^{13}C NMR** (100 MHz, $CDCl_3$) δ 169.73, 140.75, 140.35, 138.99, 138.30, 137.99, 137.27, 134.54, 134.15, 132.36, 131.83, 128.03, 127.81, 127.60, 127.26, 124.73, 124.65, 124.24, 123.99, 123.91, 123.85, 61.66, 33.65, 25.10, 14.56, 14.06. **HRMS** (ESI) obliczono dla $C_{28}H_{24}O_2S_4Na$ ($M+Na$) $^{+}$: 543.0557, otrzymano 543.0569.

1,4-Bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-cyklopropylo-2-etoksykarbonylobenzen (MB-4)



Produkt otrzymano w postaci brązowego gęstego oleju z wydajnością równą 41%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.52 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.43 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.27 – 7.23 (m, 4H), 7.21 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H), 7.16 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H), 7.12 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H), 7.08 – 7.04 (m, 3H), 4.33 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 2.26 – 2.18 (m, 1H), 1.28 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 0.91 (q, $J = 6.1$ Hz, 2H), 0.51 (q, $J = 5.9$ Hz, 2H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 169.48, 141.02, 140.17, 138.26, 137.97, 137.73, 137.47, 137.27, 137.23, 135.98, 131.37, 131.27, 128.42, 128.35, 128.00, 127.23, 124.69, 124.55, 124.20, 123.96, 123.85, 123.78, 61.55, 14.47, 14.03, 9.13. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{NaS}_4$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$: 541.0400, otrzymano 541.0398.

1,4-Bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(tiofen-2-ylo)-2-etoksykarbonylobenzen (MB-5)



Produkt otrzymano w postaci brązowego gęstego oleju z wydajnością równą 59%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.66 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.56 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.38 (dd, $J = 5.0, 1.1$ Hz, 1H), 7.24 (dd, $J = 5.1, 0.9$ Hz, 1H), 7.21 – 7.18 (m, 2H), 7.13 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.10 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.09 – 7.07 (m, 2H), 7.05 – 7.02 (m, 2H), 6.99 (d, $J = 3.7$ Hz, 1H), 6.98 (d, $J = 3.9$ Hz, 1H), 6.73 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 4.02 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 1.02 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 168.46, 140.47, 139.50, 138.80, 138.62, 138.03, 137.29, 137.17, 136.31, 135.08, 130.71, 130.67, 130.36, 130.14, 130.05, 128.03, 128.00, 127.94, 127.72, 127.58, 126.77, 124.84, 124.62, 124.43, 124.09, 123.84, 123.79, 61.57, 13.83. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{29}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_5\text{Na}$ ($\text{M}+\text{Na}$) $^+$: 582.9965, otrzymano 582.9966.

Synteza tetrapodstawionych pochodnych benzenu zawierających motyw

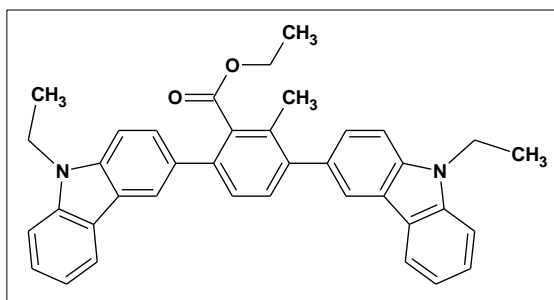
N-etylokarbazolu

Zmodyfikowany przepis literaturowy [66, 67]

Do kolby okrągłodennej o pojemności 50 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny, wprowadzono 2,25g (10,26 mmol) 3-etynylo-N-etylokarbazolu, 0,062g (0,23 mmol) $[\text{MnBr}(\text{CO})_5]$, 0,071g sit molekularnych MS4Å (co stanowiło 115 % masy katalizatora manganowego), a także 0,534g (4,10 mmol) acetylooctanu etylu. Powstałą mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 80°C przez 24h, intensywnie mieszając. Po 24h

mieszaninę poreakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej, a następnie dodano do niej kroplami 3,2 ml 10% roztworu HCl w eterze dietylowym. Finalnie otrzymaną mieszaninę poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, stosując jako eluent mieszaninę heksan : octan etylu (w stosunku 3:1).

1,4-Bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-3-metylo-2-etoksykarbonylobenzen (MK-1)



Produkt otrzymano w postaci pomarańczowego ciała stałego z wydajnością równą 63%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.23 (s, 1H), 8.16 – 8.10 (m, 3H), 7.61 (dd, *J* = 8.4, 1.7 Hz, 1H), 7.55 – 7.43 (m, 9H), 7.30 – 7.25 (m, 3H), 4.45 (p, *J* = 7.1 Hz, 4H), 4.12 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.40 (s,

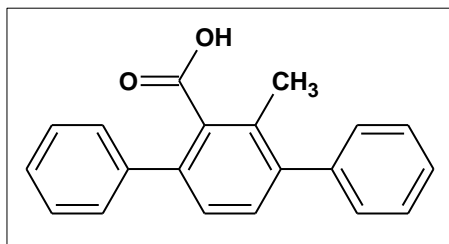
3H), 1.51 (dt, *J* = 10.5, 7.2 Hz, 6H), 0.99 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 170.74, 142.12, 140.51, 140.49, 139.49, 139.46, 139.22, 134.99, 132.71, 132.22, 131.77, 131.51, 127.73, 127.32, 126.58, 125.98, 125.92, 123.18, 123.10, 123.04, 123.00, 121.30, 120.65, 120.62, 120.58, 119.08, 119.07, 108.72, 108.32, 108.20, 61.09, 37.83, 18.08, 14.02. **Temp. topnienia:** 101,7 (±0.5)°C. **HRMS** (ESI) obliczono dla C₃₈H₃₄N₂O₂Na (M+Na)⁺: 573.2518, otrzymano 573.2516.

4.7. Hydroliza tetrapodstawionych pochodnych benzenu zawierających grupę etoksykarbonylową

Przepis własny

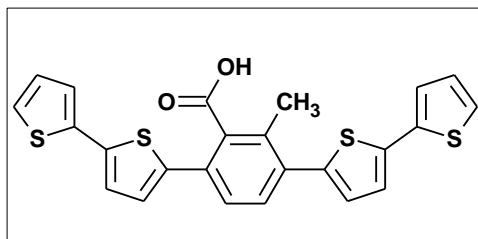
Do kolby okrągłodennej o pojemności 10 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny, wprowadzono 222 mg (5 mmoli) KOH, (1 mmol) odpowiedniej tetrapodstawionej pochodnej benzenu, 4 ml DMSO oraz 1 ml wody destylowanej. Powstałą mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 100°C przez 24h, intensywnie mieszając. Następnie po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury pokojowej, dodawano do niej kroplami 10% roztwór kwasu solnego, aż do wytrącenia osadu. Powstały osad przesączono, a w kolejnym kroku przemyto go wodą. Finalnie zsyntezowane produkty suszono próżniowo w celu pozbycia się resztek wody.

Kwas 2-metylo-3,6-difenylobenzoowy (MFK-1)



Do reakcji wykorzystano 316 mg 3,6-difenylo-2-metyloetoksykarbonylobenzenu (MF-1). Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego z wydajnością 79%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 7.51 – 7.36 (m, 10H), 7.34 – 7.25 (m, 2H), 2.21 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO) δ 170.77, 141.01, 140.65, 140.24, 137.34, 135.85, 130.78, 130.10, 129.15, 128.44, 128.30, 127.52, 127.32, 127.19, 17.47. **Temp. topnienia:** 172,0 (± 0.5) $^{\circ}\text{C}$.

1,4-Bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-metylo-2-karboksybenzen (MBK-1)



Do reakcji wykorzystano 492 mg 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-metylo-2-etoksykarbonylobenzenu (MB-1). Produkt otrzymano w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 72%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 7.52 – 7.47 (m, 3H), 7.42 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 7.34 – 7.31 (m, 3H), 7.29 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 7.18 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H), 7.08 (dd, $J = 5.1, 3.6$ Hz, 2H), 2.38 (s, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO) δ 170.39, 139.71, 139.42, 137.34, 137.11, 135.97, 135.92, 135.83, 133.31, 131.77, 130.56, 129.30, 128.91, 128.44, 128.40, 127.41, 127.06, 125.84, 125.75, 124.70, 124.44, 124.37, 124.35, 17.87. **Temp. topnienia:** 183,4 (± 0.5) $^{\circ}\text{C}$.

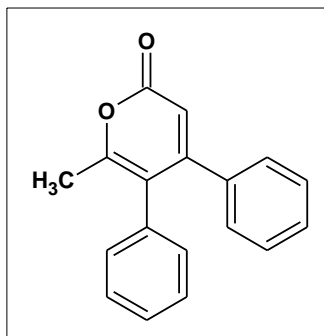
4.8. Otrzymywanie pochodnych 2-piranonu

Synteza pochodnych 2-piranonu zawierających motywy fenyłowe

Przepis literaturowy [64, 67]

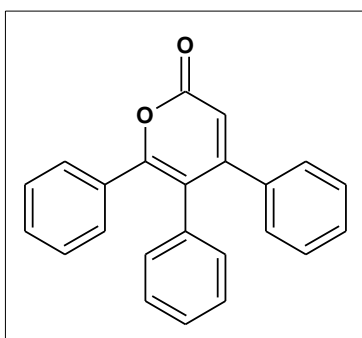
Do fiolki reakcyjnej zaopatrzonej w dipol magnetyczny wprowadzono 110 mg (0,600 mmol) difenyloacetyleny, 15 mg (0,017 mmol) $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$, 30 mg MS4Å (co stanowiło 200% masy katalizatora renowego), (0,500 mmol) odpowiedniego β -ketoestru oraz 1 ml toluenu. Powstałą mieszaninę reakcyjną ogrzewano w łaźni olejowej, w temperaturze 180 $^{\circ}\text{C}$, przez 24h, intensywnie mieszając. Po zakończeniu reakcji z mieszaniny reakcyjnej odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Następnie stałą pozostałość poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, stosując odpowiednio dobrany eluent dla każdego związku.

6-Metylo-4,5-difenylopiran-2-on (PF-1)



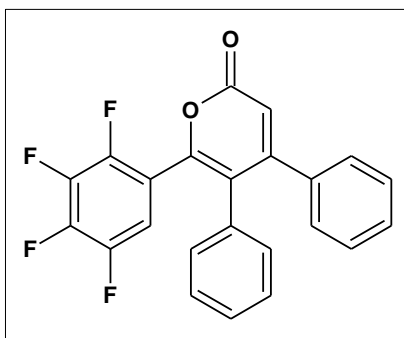
Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego z wydajnością 81%. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.24 – 7.20 (m, 4H), 7.16 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 6.99 (d, *J* = 6.9 Hz, 4H), 6.24 (s, 1H), 2.19 (s, 3H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 162.43, 159.97, 158.62, 137.00, 134.77, 130.78, 128.80, 128.44, 128.09, 127.68, 118.43, 112.12, 19.02. **Temp. topnienia:** 133,5 (±0.5)°C. **HRMS** (ESI) obliczono dla C₁₈H₁₅O₂ (M+H)⁺: 263.1072, otrzymano 263.1076.

4,5,6-Trifenylopiran-2-on (PF-2)



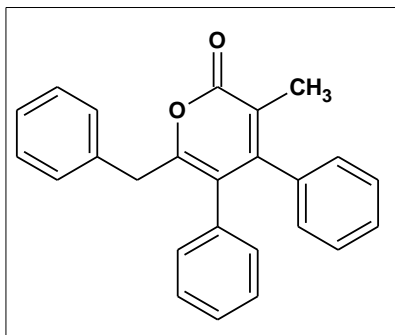
Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego z wydajnością 72%. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.31 – 7.07 (m, 11H), 7.00 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 6.88 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H), 6.37 (s, 1H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 162.00, 159.30, 158.49, 137.08, 134.48, 132.80, 131.50, 129.69, 129.55, 128.77, 128.47, 128.12, 128.04, 127.65, 118.60, 113.58. **Temp. topnienia:** 223,0 (±0.5)°C.

6-(2,3,4,5-Tetrafluorofenylo)-4,5-difenylopiran-2-on (PF-3)



Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego z wydajnością 64%. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.32 – 7.09 (m, 6H), 7.03 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 6.98 – 6.90 (m, 1H), 6.84 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 6.49 (s, 1H). **Temp. topnienia:** 176,7 (±0.5)°C. **HRMS** (ESI) obliczono dla C₂₃H₁₃O₂F₄ (M+H)⁺: 397.0852, otrzymano 397.0855.

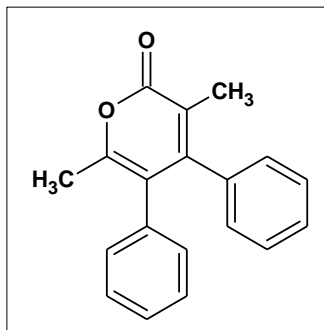
6-Benzylo-3-metylo-4,5-difenylopiran-2-on (PF-4)



Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego z wydajnością 66%. **¹H NMR** (400 MHz, CDCl₃) δ 7.21 – 7.08 (m, 9H), 7.03 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H), 6.92 – 6.82 (m, 4H), 3.72 (s, 2H), 2.12 (s, 3H). **¹³C NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ 163.65, 156.90, 155.31, 139.68, 136.23, 135.26, 130.61, 128.68, 128.43, 128.26, 128.09, 127.96, 127.80, 127.28,

126.13, 122.46, 119.56, 33.70, 18.77. **Temp. topnienia:** 202,0 (± 0.5) $^{\circ}\text{C}$. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{O}_2$ ($\text{M}+\text{H}$) $^{+}$: 353.1542, otrzymano 353.1548.

3,6-Dimetylo-4,5-difenylopiran-2-on (PF-5)



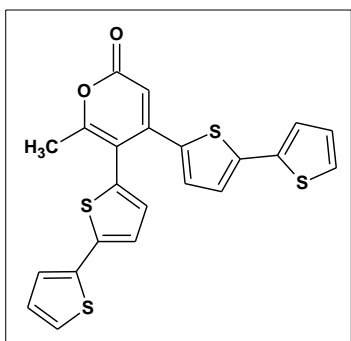
Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego z wydajnością 88%. **^1H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.17 – 7.10 (m, 6H), 6.91 – 6.85 (m, 4H), 2.12 (s, 3H), 1.92 (s, 3H). **^{13}C NMR** (100 MHz, CDCl_3) δ 164.17, 155.86, 154.21, 136.71, 135.44, 130.63, 128.37, 128.11, 128.00, 127.67, 127.26, 119.62, 119.44, 18.63, 14.49. **Temp. topnienia:** 126,3 (± 0.5) $^{\circ}\text{C}$.

Synteza pochodnych 2-piranonu zawierających motyw 2,2'-bitiofenowe

Zmodyfikowany przepis literaturowy [64, 67]

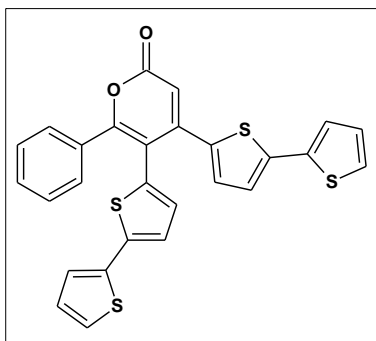
Do fiolki reakcyjnej zaopatrzonej w dipol magnetyczny wprowadzono 213 mg (0,600 mmol) 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetyleny, 15 mg (0,017 mmol) $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$, 30 mg MS4\AA (co stanowiło 200% masy katalizatora renowego), (0,500 mmol) odpowiedniego β -ketoestru oraz 1 ml toluenu. Powstałą mieszaninę reakcyjną ogrzewano w łaźni olejowej, w temperaturze 180 $^{\circ}\text{C}$, przez 48h, intensywnie mieszając. Po zakończeniu reakcji z mieszaniny reakcyjnej odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Następnie stałą pozostałość poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, stosując odpowiednio dobrany eluent dla każdego związku.

4,5-Bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-6-metylopiran-2-on (PB-1)



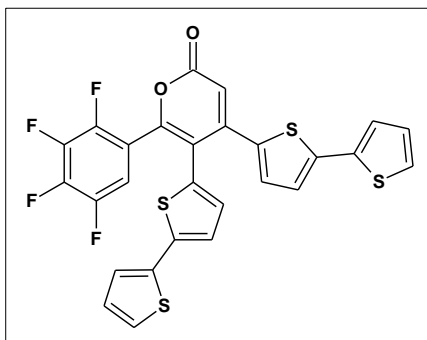
Produkt otrzymano w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 73%. **^1H NMR** (400 MHz, CDCl_3) δ 7.24 (d, J = 5.2 Hz, 2H), 7.20 – 7.18 (m, 1H), 7.17 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 7.14 (d, J = 3.5 Hz, 1H), 7.03 (dd, J = 4.9, 3.8 Hz, 1H), 7.01 – 6.98 (m, 2H), 6.88 (dd, J = 3.6, 1.9 Hz, 2H), 6.43 (s, 1H), 2.27 (s, 3H). **^{13}C NMR** (100 MHz, CDCl_3) δ 162.94, 161.76, 149.90, 142.09, 140.37, 136.81, 136.32, 135.93, 133.81, 131.35, 131.08, 128.20, 128.08, 125.86, 125.09, 125.02, 124.39, 123.88, 109.40, 108.57, 19.43. **Temp. topnienia:** 147,8 (± 0.5) $^{\circ}\text{C}$. **HRMS** (ESI) obliczono dla $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{S}_4$ ($\text{M}+\text{H}$) $^{+}$: 438.9955, otrzymano 438.9959.

4,5-Bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-6-fenylopiran-2-on (PB-2)



Produkt otrzymano w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 60%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.49 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 7.34 – 7.28 (m, 3H), 7.24 (d, J = 5.2 Hz, 1H), 7.22 (d, J = 5.1 Hz, 1H), 7.15 (d, J = 2.9 Hz, 1H), 7.12 (d, J = 3.4 Hz, 1H), 7.05 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 7.02 – 6.96 (m, 3H), 6.84 (d, J = 3.9 Hz, 1H), 6.78 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 6.54 (s, 1H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 163.74, 160.76, 149.30, 141.09, 140.87, 139.51, 139.23, 138.67, 137.41, 136.99, 136.55, 134.41, 132.45, 131.56, 129.34, 127.89, 126.46, 125.11, 125.05, 124.91, 123.27, 110.53, 109.77. **Temp. topnienia:** 228,3 (± 0.5) $^\circ\text{C}$.

4,5-Bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-6-(2,3,4,5-tetrafluorofenylo)piran-2-on (PB-3)



Produkt otrzymano w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 57%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.28 – 7.23 (m, 2H), 7.19 – 7.11 (m, 3H), 7.04 – 6.98 (m, 4H), 6.85 (d, J = 3.9 Hz, 1H), 6.81 (d, J = 3.6 Hz, 1H), 6.61 (s, 1H). **Temp. topnienia:** 191,0 (± 0.5) $^\circ\text{C}$.

4.9. Otrzymywanie penta- i heksapodstawionych pochodnych benzenu

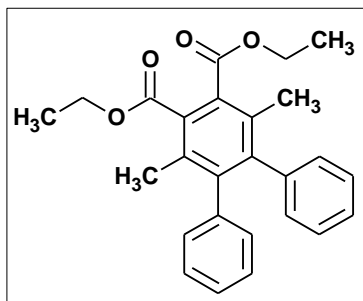
Synteza penta- i heksapodstawionych pochodnych benzenu zawierających motyw fenyłowe

Przepis literaturowy [65, 67]

Do fiolki reakcyjnej zaopatrzonej w dipol magnetyczny wprowadzono 110 mg (0,600 mmol) difenyloacetyleny, 15 mg (0,017 mmol) $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{THF})]_2$, 30 mg MS4Å (co stanowiło 200% masy katalizatora renowego), (0,500 mmol) odpowiedniego β -ketoestru oraz 1 ml toluenu. Powstałą mieszaninę reakcyjną ogrzewano w łaźni olejowej, w temperaturze 180 $^\circ\text{C}$, przez 24h, intensywnie mieszając. Po upływie 24h temperaturę obniżono do 150 $^\circ\text{C}$ oraz dodano (1,000 mmol) acetylenodikarboksylanu dietylu. Mieszaninę reakcyjną przez następne 24h ogrzewano w temperaturze 150 $^\circ\text{C}$ i mieszano intensywnie. Po zakończeniu

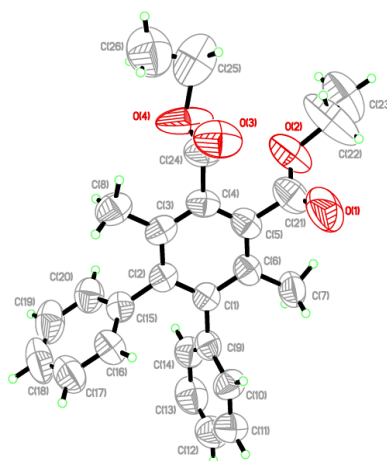
reakcji z mieszaniny reakcyjnej odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Następnie stałą pozostałość poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, stosując jako eluent mieszaninę heksan : octan etylu (5:1).

4,5-Difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen (RF-1)



Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego z wydajnością równą 71%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.16 – 7.04 (m, 6H), 6.88 (d, $J = 6.9$ Hz, 4H), 4.38 (q, $J = 7.2$ Hz, 4H), 2.08 (s, 6H), 1.40 (t, $J = 7.2$ Hz, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 168.93, 144.42, 139.87, 132.12, 131.86, 129.78, 127.78, 126.60, 61.66, 18.44, 14.26. **Temp. topnienia:** 139,5°

(± 0.5)°C. **HRMS** (EI) obliczono dla $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$ 425.1729, otrzymano 425.1730. Charakterystyka otrzymanego związku została przedstawiona w artykule opublikowanym w czasopiśmie Optical Materials [129].



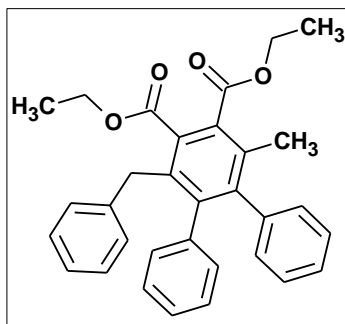
Rysunek 3. Struktura molekularna 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzenu

Tabela 15. Dane krystalograficzne dla 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzenu

| 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen | |
|--|--|
| Wzór sumaryczny | $\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_4$ |
| Masa molowa | 402.47 |
| Temperatura [K] | 295.0(2) K |
| Układ krystalograficzny | Monoclinic |
| Grupa przestrzenna | $P2_1$ |

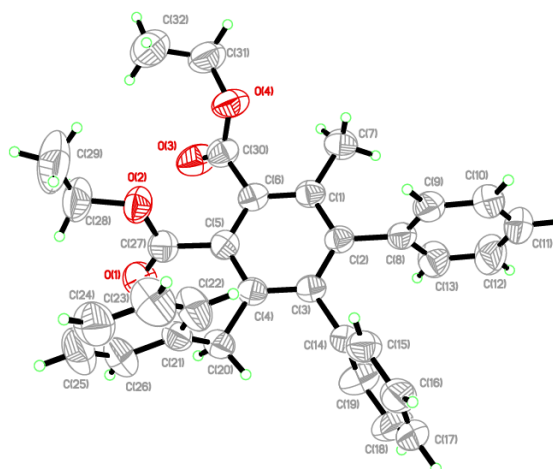
| | |
|---|------------------------------------|
| Wymiary komórki | |
| a [Å] | 11.1633(14) |
| b [Å] | 6.7505(11) |
| c [Å] | 15.4908(18) |
| α [°] | 90 |
| β [°] | 106.652(14) |
| γ [°] | 90 |
| Objętość [Å ³] | 1118.4(3) |
| Z | 2 |
| Gęstość obliczona [Mg/m ³] | 1.195 |
| Współczynnik absorpcji [mm ⁻¹] | 0.080 |
| F(000) | 428 |
| Wymiary kryształu [mm] | 0.41 x 0.17 x 0.17 |
| Zakres kątów θ [°] | 3.57 to 25.05 |
| Zakres wskaźników Millera | -13 \leq h \leq 13 |
| | -8 \leq k \leq 8 |
| | -18 \leq l \leq 18 |
| Liczba zmierzonych refleksów | 6870 |
| Liczba niezależnych refleksów | 3569 [R _(int) = 0.0380] |
| Dane / wykluczenia / parametry uściślane | 3569 / 1 / 275 |
| Dobroć dopasowania oparta na F ² | 1.036 |
| R _{obs} [I > 2 σ (I)] | R ₁ = 0.0555 |
| | wR ₂ = 0.1228 |
| R _{all} | R ₁ = 0.1057 |
| | wR ₂ = 0.1502 |
| Pozostałość gęstości elektronowej | 0.170 and -0.202 |
| Numer w bazie CCDC | 973854 |

3-Benzylo-4,5-difenylo-6-metylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen (RF-2)



Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego z wydajnością równą 59%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.14 – 7.04 (m, 6H), 7.01 – 6.97 (m, 3H), 6.91 – 6.87 (m, 2H), 6.83 (d, J = 7.1 Hz, 2H), 6.79 – 6.74 (m, 2H), 4.37 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 4.08 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 4.00 (s, 2H), 2.12 (s, 3H), 1.39 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 1.12 (t, J = 7.2 Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 168.85, 168.56, 144.99, 144.85, 140.47, 139.80, 139.17, 134.81, 132.92, 132.50, 132.35, 129.96, 129.71, 128.84, 127.90, 127.73, 127.41, 126.56, 126.53, 125.63, 61.67, 61.49, 36.55, 18.52, 14.21, 13.84. **Temp. topnienia:** 113,5 (\pm 0.5)°C. **HRMS** (EI) obliczono dla C₃₂H₃₀O₄

$[M+Na]^+$ 501.2042, otrzymano 501.2045. Charakterystyka otrzymanego związku została przedstawiona w artykule opublikowanym w czasopiśmie Optical Materials [129].



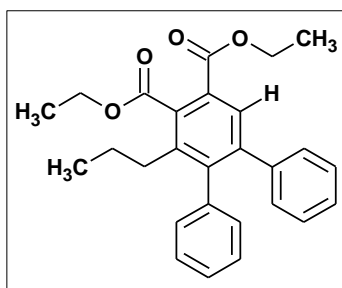
Rysunek 4. Struktura molekularna 3-benzyl-4,5-difenylo-6-metylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzenu

Tabela 16. Dane krystalograficzne dla 3-benzyl-4,5-difenylo-6-metylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzenu

| 3-benzyl-4,5-difenylo-6-metylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen | |
|---|--|
| Wzór sumaryczny | $C_{32}H_{30}O_4$ |
| Masa molowa | 478.56 |
| Temperatura [K] | 295(2) K |
| Układ krystalograficzny | Triclinic |
| Grupa przestrzenna | $P-1$ |
| Wymiary komórki | |
| a [Å] | 9.0288(5) |
| b [Å] | 13.0276(7) |
| c [Å] | 13.1345(8) |
| α [°] | 110.304(5) |
| β [°] | 108.656(4) |
| γ [°] | 96.361(5) |
| Objętość [Å ³] | 1329.35(16) |
| Z | 2 |
| Gęstość obliczona [Mg/m ³] | 1.196 |
| Współczynnik absorpcji [mm ⁻¹] | 0.619 |
| F(000) | 508 |
| Wymiary kryształu [mm] | 0.47 x 0.39 x 0.15 |
| Zakres kątów θ [°] | 3.74 - 67.47 |
| Zakres wskaźników Millera | $-10 \leq h \leq 10$ $-15 \leq k \leq 14$ |

| | |
|---|--------------------------|
| | -15 ≤ I ≤ 15 |
| Liczba zmierzonych refleksów | 12084 |
| Liczba niezależnych refleksów | 4736 [R(int) = 0.0193] |
| Dane / wykluczenia / parametry uściślane | 4736 / 0 / 329 |
| Dobroć dopasowania oparta na F ² | 1.031 |
| R _{obs} [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0484 |
| | wR ₂ = 0.1324 |
| R _{all} | R ₁ = 0.0573 |
| | wR ₂ = 0.1420 |
| Pozostałość gęstości elektronowej | 0.389 and -0.187 |
| Numer w bazie CCDC | 1001387 |

4,5-Difenylo-3-propylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen (RF-3)



Produkt otrzymano w postaci żółtego oleju z wydajnością równą 66%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.91 (s, 1H), 7.22 – 7.11 (m, 6H), 7.06 – 7.00 (m, 4H), 4.47 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 4.37 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.52 – 2.46 (m, 2H), 1.44 – 1.31 (m, 8H), 0.68 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 169.69, 165.83, 145.55, 143.07, 140.76, 139.20, 138.66, 134.89, 130.17, 129.66, 129.41, 127.79, 127.68, 127.18, 127.09, 126.77, 61.65, 61.55, 33.59, 24.49, 14.58, 14.35, 14.21. HRMS (EI) obliczono dla C₂₇H₂₈O₄ (M⁺): 416.1988, otrzymano 416.1982. Charakterystyka otrzymanego związku została przedstawiona w artykule opublikowanym w czasopiśmie Optical Materials [129].

Synteza penta- i heksapodstawionych pochodnych benzenu zawierających motywy

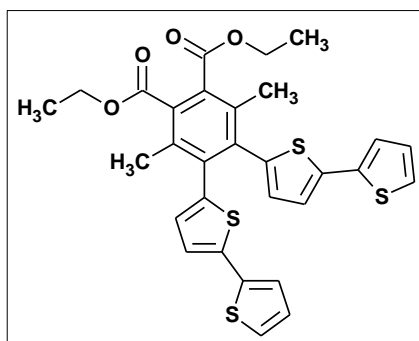
2,2'-bitiofenowe

Zmodyfikowany przepis literaturowy [65, 67]

Do fiolki reakcyjnej zaopatrzonej w dipol magnetyczny wprowadzono 213 mg (0,600 mmol) 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetyleny, 15 mg (0,017 mmol) [ReBr(CO)₃(THF)]₂, 30 mg MS4Å (co stanowiło 200% masy katalizatora renowego), (0,500 mmol) odpowiedniego β-ketoestru oraz 1 ml toluenu. Powstałą mieszaninę reakcyjną ogrzewano w łaźni olejowej, w temperaturze 180⁰C, przez 48h, intensywnie mieszając. Po upływie tego czasu temperaturę obniżono do 150⁰C oraz dodano (1,000 mmol) acetylenodikarboksylanu dietylu. Mieszaninę reakcyjną przez następne 24h ogrzewano w temperaturze 150⁰C i mieszano intensywnie. Po tym czasie do mieszaniny reakcyjnej dodano ponownie (1,000 mmol)

acetylenodikarboksylanu dietylu i ogrzewano ponownie w temperaturze 150⁰C, intensywnie mieszając przez kolejne 24h. Po zakończeniu reakcji z mieszaniny reakcyjnej odparowano lotne frakcje za pomocą próżniowej wyparki rotacyjnej. Następnie stałą pozostałość poddano chromatografii kolumnowej na żelu krzemionkowym, stosując jako eluent mieszaninę toluen : octan etylu (15:1).

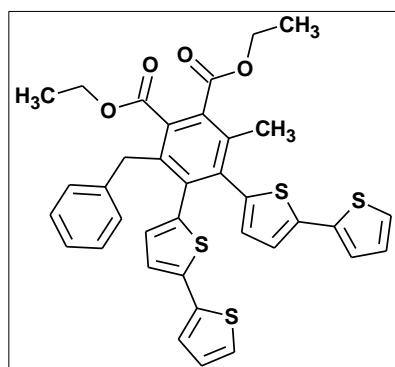
4,5-Bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen (RB-1)



Produkt otrzymano w postaci brązowego oleju z wydajnością równą 56%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.17 (dd, *J* = 5.1, 1.1 Hz, 2H), 7.08 (dd, *J* = 3.6, 1.1 Hz, 2H), 6.99 – 6.94 (m, 4H), 6.59 (d, *J* = 3.6 Hz, 2H), 4.39 (q, *J* = 7.1 Hz, 4H), 2.27 (s, *J* = 9.7 Hz, 6H), 1.40 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ 168.33, 138.45, 138.35, 138.15, 137.24, 134.37, 132.97, 129.11, 127.84,

124.38, 123.70, 123.29, 61.83, 18.63, 14.21. HRMS (EI) obliczono dla C₃₀H₂₆O₄S₄ 578.0714, otrzymano 578.0723. Charakterystyka otrzymanego związku została przedstawiona w artykule opublikowanym w czasopiśmie Optical Materials [129].

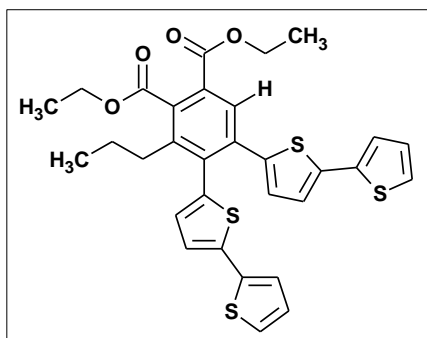
4,5-Bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-benzyl-6-metylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen (RB-2)



Produkt otrzymano w postaci brązowego oleju z wydajnością równą 44%. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.19 – 7.10 (m, 5H), 7.07 (dd, *J* = 3.6, 1.1 Hz, 1H), 7.01 (dd, *J* = 3.6, 1.1 Hz, 1H), 6.98 – 6.91 (m, 5H), 6.84 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 6.61 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 6.44 (d, *J* = 3.6 Hz, 1H), 4.36 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 4.17 (s, 2H), 4.05 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.31 (s, 3H), 1.38 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H), 1.09 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H). ¹³C NMR (100

MHz, CDCl₃) δ 168.32, 168.00, 140.36, 138.70, 138.62, 138.40, 138.40, 138.38, 137.86, 137.25, 137.20, 137.17, 135.27, 133.66, 133.57, 129.67, 129.24, 128.81, 128.15, 127.86, 127.81, 125.90, 124.42, 124.38, 123.74, 123.73, 123.30, 123.08, 61.91, 61.71, 36.86, 18.76, 14.22, 13.81. HRMS (EI) obliczono dla C₃₆H₃₀O₄S₄ [M+Na]⁺ 677.0925, otrzymano 677.0917. Charakterystyka otrzymanego związku została również przedstawiona w artykule opublikowanym w czasopiśmie Optical Materials [129].

4,5-Bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-propylo-1,2-di(etoksykarbonylo)benzen (RB-3)



Produkt otrzymano w postaci brązowego oleju z wydajnością równą 49%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.10 (s, 1H), 7.22 (dd, $J = 5.1, 1.1$ Hz, 1H), 7.18 (dd, $J = 5.1, 1.1$ Hz, 1H), 7.16 (dd, $J = 3.6, 1.1$ Hz, 1H), 7.14 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 7.08 (dd, $J = 3.6, 1.1$ Hz, 1H), 7.01 (dd, $J = 5.1, 3.6$ Hz, 1H), 6.98 (d, $J = 3.8$ Hz, 1H), 6.97 (dd, $J = 5.1, 3.6$ Hz, 1H), 6.83 (d, $J = 3.6$ Hz, 1H), 6.83 (d, $J = 3.8$

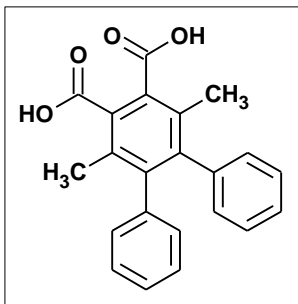
Hz, 1H), 4.46 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 4.40 (q, $J = 7.1$ Hz, 2H), 2.63 – 2.57 (m, 2H), 1.58 – 1.54 (m, 2H), 1.44 – 1.38 (m, 6H), 0.84 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 169.08, 165.43, 142.12, 140.36, 139.29, 139.05, 137.25, 137.13, 137.09, 137.06, 136.43, 134.82, 130.16, 128.93, 128.63, 128.31, 127.97, 127.93, 124.69, 124.09, 123.93, 123.78, 123.56, 61.86, 61.81, 34.06, 25.52, 14.73, 14.36, 14.20. **HRMS** (EI) obliczono dla $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{S}_4[\text{M}+\text{Na}]^+$ 615.0768, otrzymano 615.0771. Charakterystyka otrzymanego związku została przedstawiona w artykule opublikowanym w czasopiśmie Optical Materials [129].

4.10. Hydroliza wielopodstawionych pochodnych benzenu zawierających dwie grupy etoksykarbonylowe

Przepis własny

Do kolby okrągłodennej o pojemności 10 ml, zaopatrzonej w dipol magnetyczny, wprowadzono 96 mg (1,7 mmoli – 6-krotny nadmiar) KOH, (0,28 mmola) odpowiedniej heksapodstawionej pochodnej benzenu, 2 ml DMSO oraz 0,5 ml wody destylowanej. Powstałą mieszaninę reakcyjną ogrzewano w temperaturze 100°C przez 24h, intensywnie mieszając. Następnie po ochłodzeniu mieszaniny poreakcyjnej do temperatury pokojowej, dodawano do niej kroplami 10% roztwór kwasu solnego, aż do wytrącenia osadu. Powstały osad przesączono, a w kolejnym kroku przemyto go wodą. Finalnie zsyntezowane produkty suszono próżniowo w celu pozbycia się resztek wody.

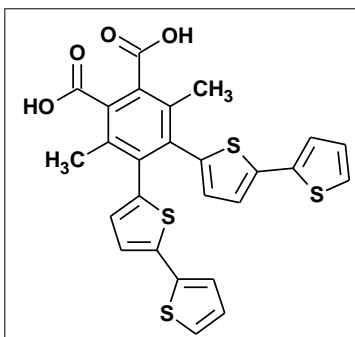
4,5-Difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(karboksy)benzen (RFK-1)



Do reakcji wykorzystano 113 mg 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzenu. Produkt otrzymano w postaci białego ciała stałego z wydajnością 73%. $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, DMSO) δ 13.23 (s, 2H), 7.19 – 7.07 (m, 6H), 6.97 – 6.94 (m, 4H), 1.97 (s, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO) δ 169.79, 142.86, 139.56, 132.62, 130.10, 129.47, 129.14, 127.90, 127.65, 126.44, 18.03. **Temp.**

topnienia: 192,3° (± 0.5)°C.

4,5-Bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3,6-dimetylo-1,2-bis(karboksy)benzen (RBK-1)



Do reakcji wykorzystano 162 mg 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzenu. Produkt

otrzymano w postaci żółtego ciała stałego z wydajnością 56%.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 7.21 (dd, $J = 5.1, 1.1$ Hz, 2H), 7.11 (dd, $J = 3.6, 1.1$ Hz, 2H), 7.02 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H), 6.99 (dd, $J = 5.1, 3.6$ Hz, 2H), 6.67 (d, $J = 3.7$ Hz, 2H), 2.62 (s, 6H).

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, DMSO) δ 169.20, 137.86, 137.39,

136.28, 135.98, 133.89, 132.51, 129.87, 128.28, 125.41, 123.95, 123.47, 18.14. **Temp.**

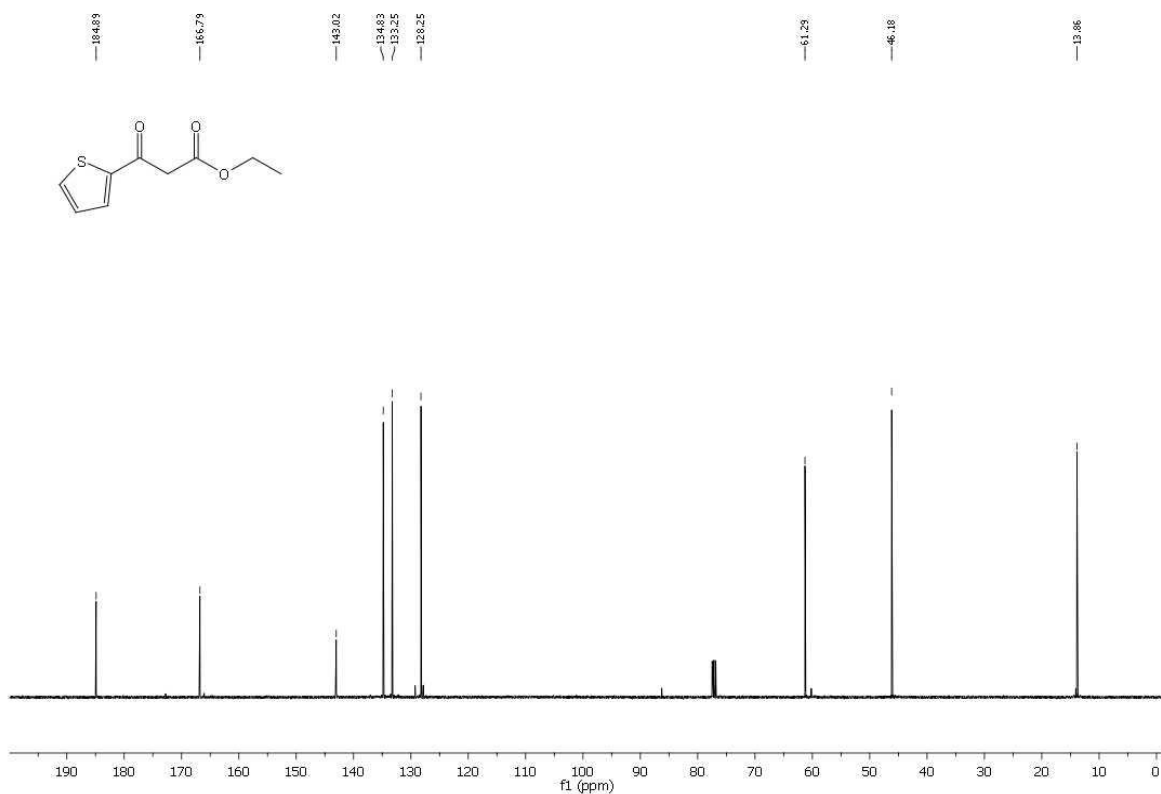
topnienia: 198,5 (± 0.5)°C.

4.11. Reprezentatywne widma ^1H i ^{13}C NMR

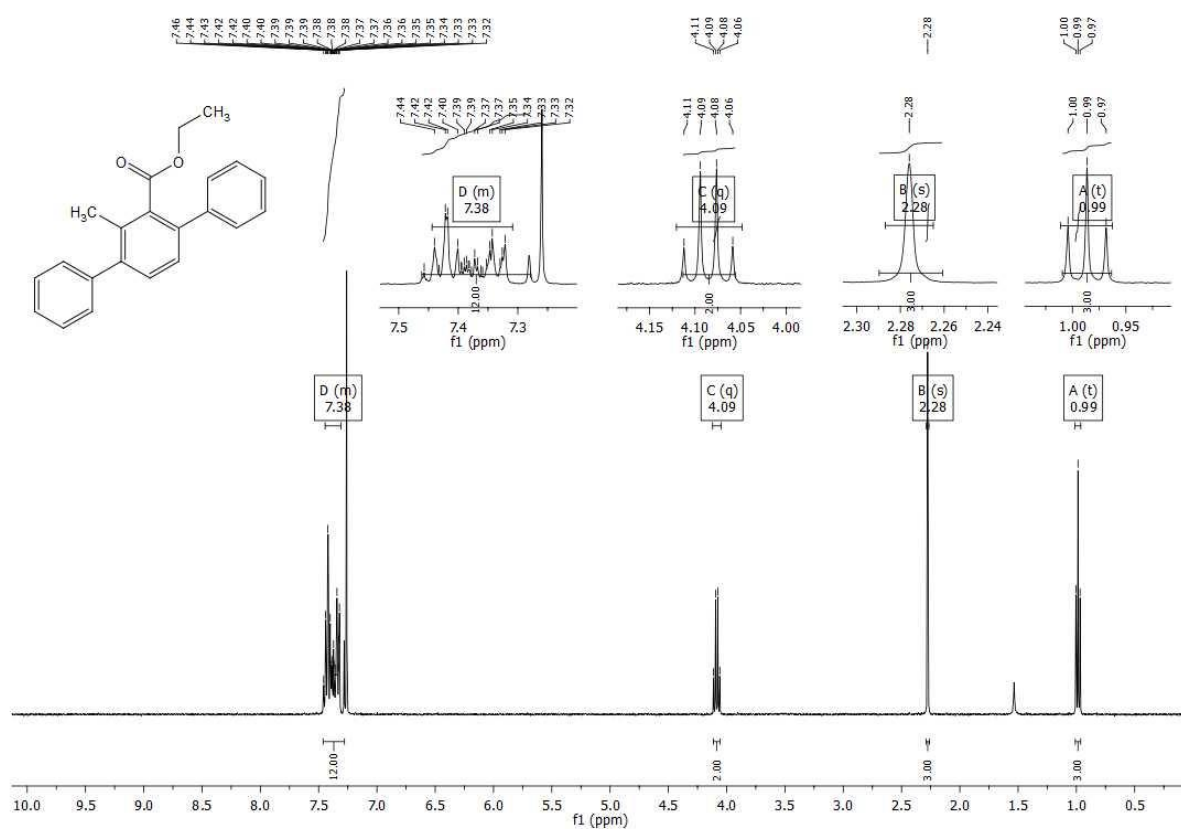
Widmo ^1H NMR 3-Okso-3-(tiofen-2-ylo)propanian etylu



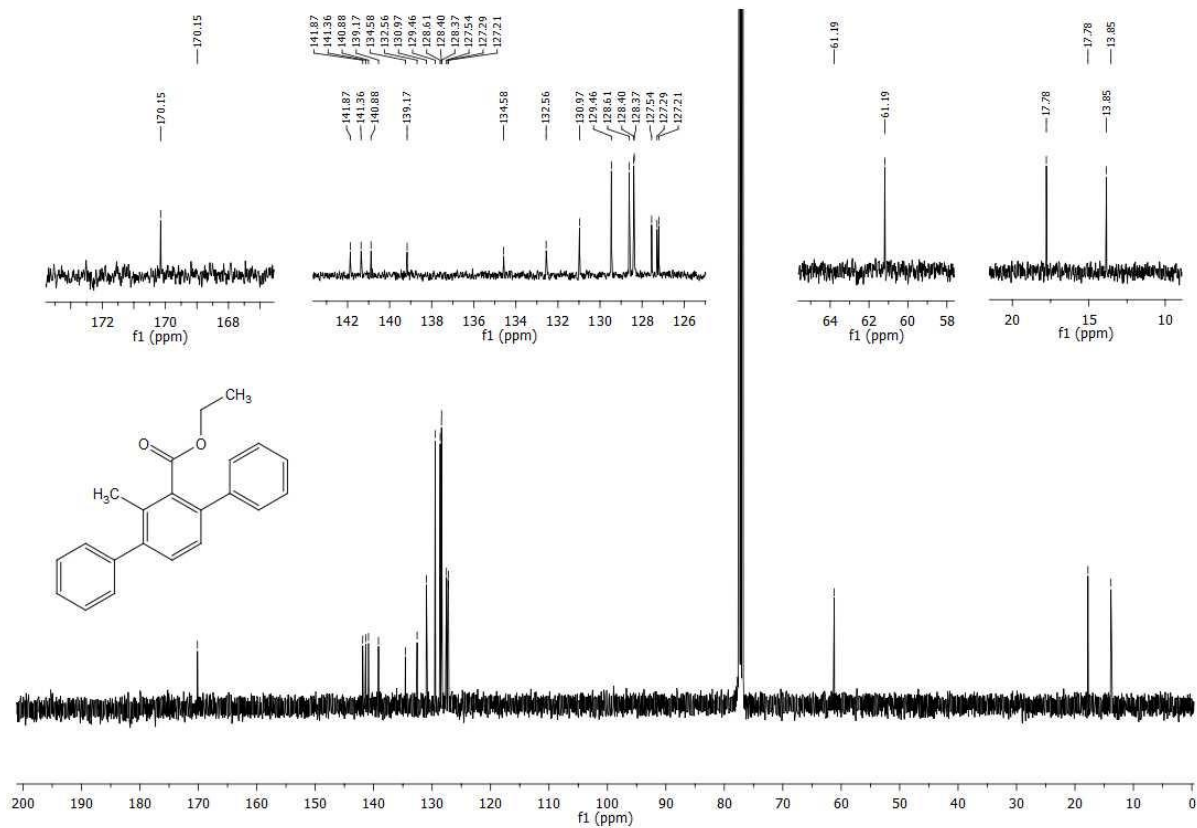
Widmo ^{13}C NMR 3-Okso-3-(tiofen-2-ylo)propanian etylu



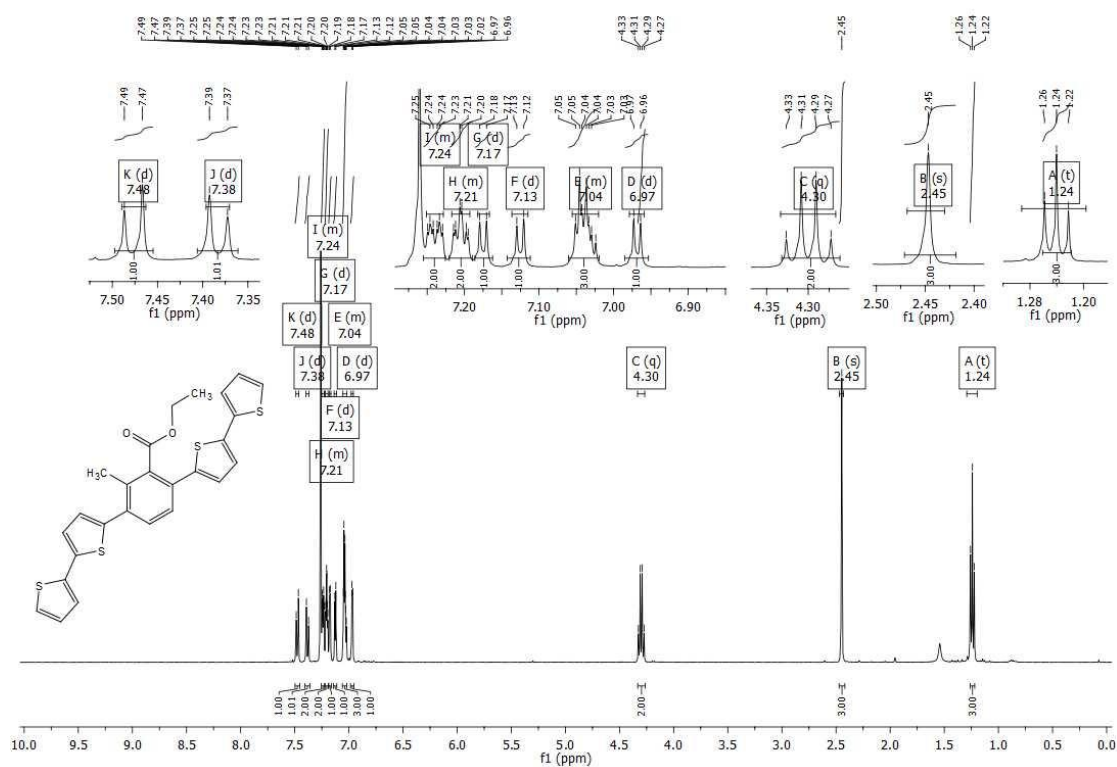
Widmo ^1H NMR 3,6-difenylo-2-metyloetoksykarbonylobenzenu (MF-1)



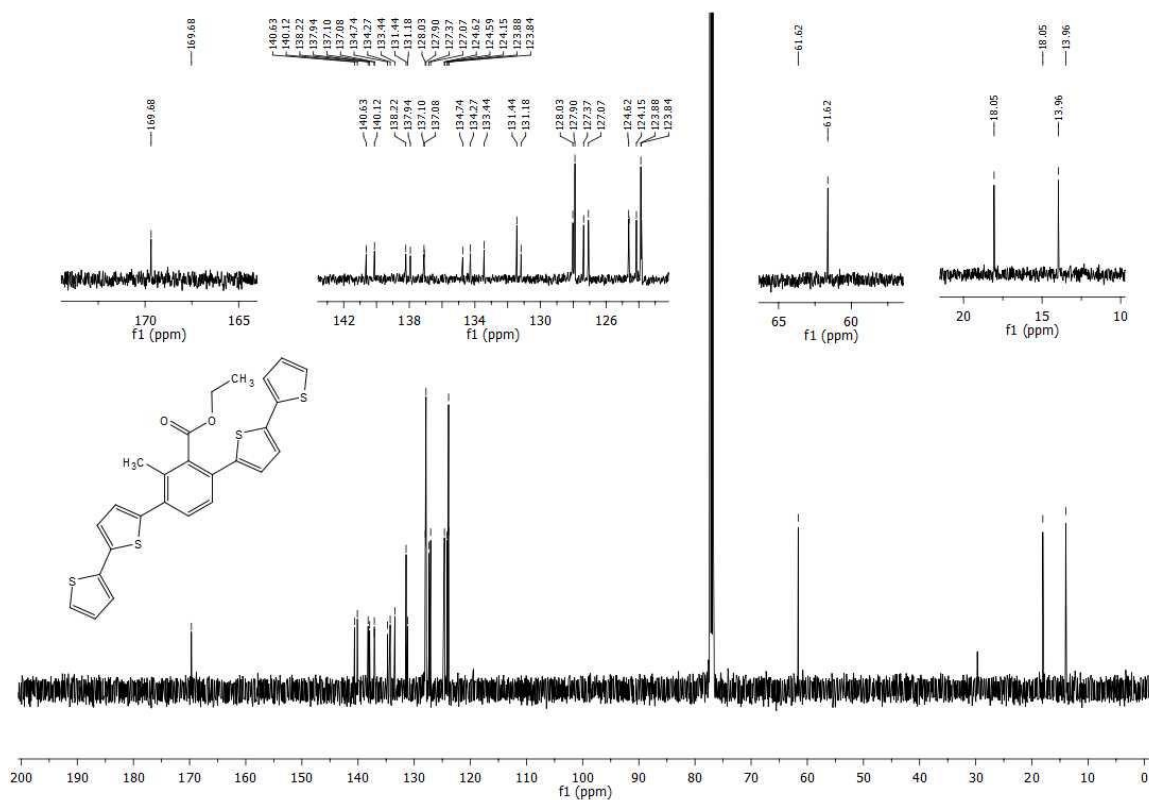
Widmo ^{13}C NMR 3,6-difenylo-2-metyloetoksykarbonylobenzenu (MF-1)



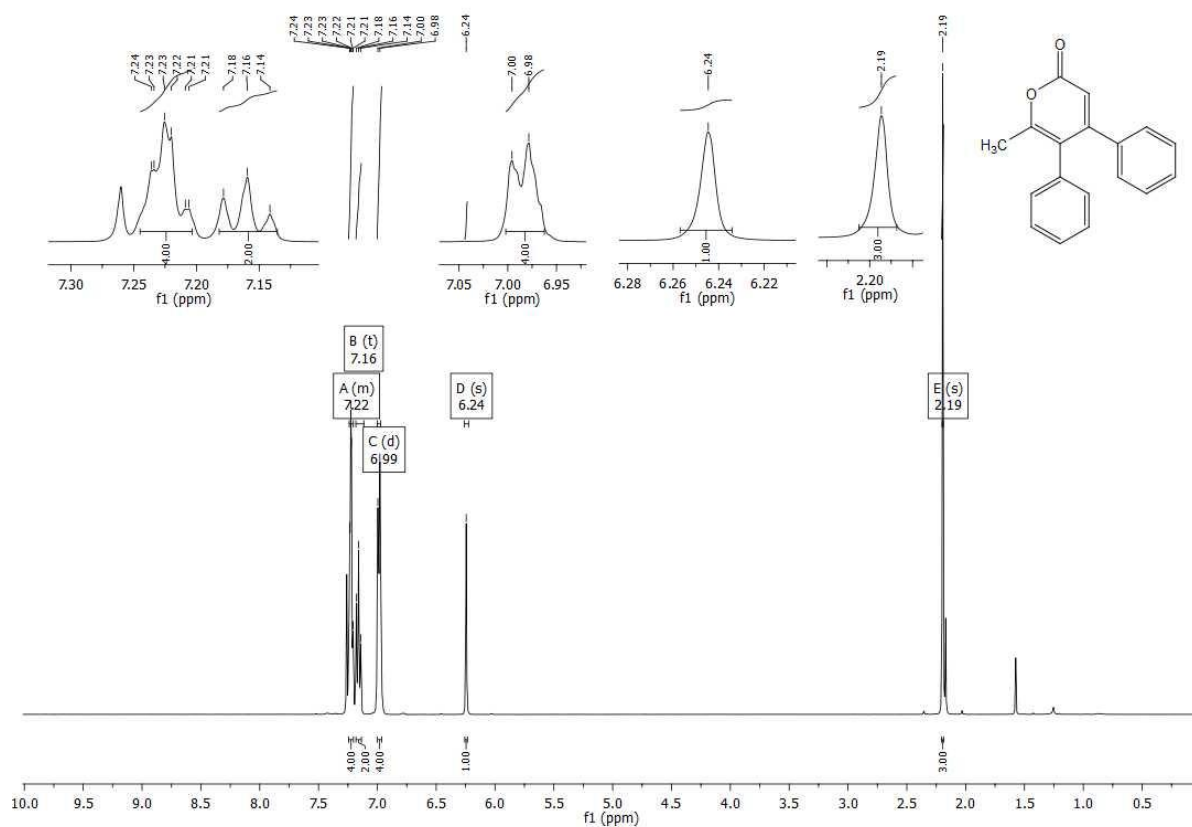
Widmo ^1H NMR 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-metylo-2-etoksykarbonylobenzenu (MB-1)



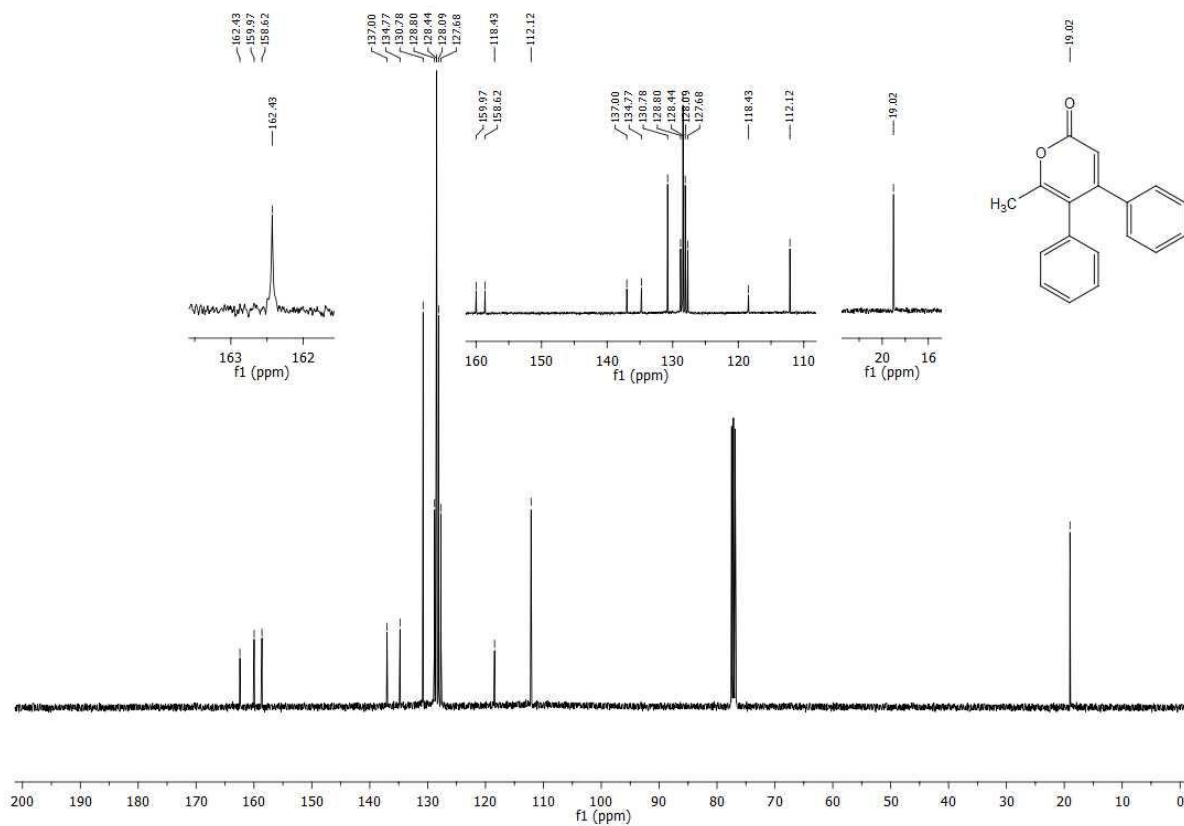
Widmo ^{13}C NMR 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-metylo-2-etoksykarbonylobenzenu (MB-1)



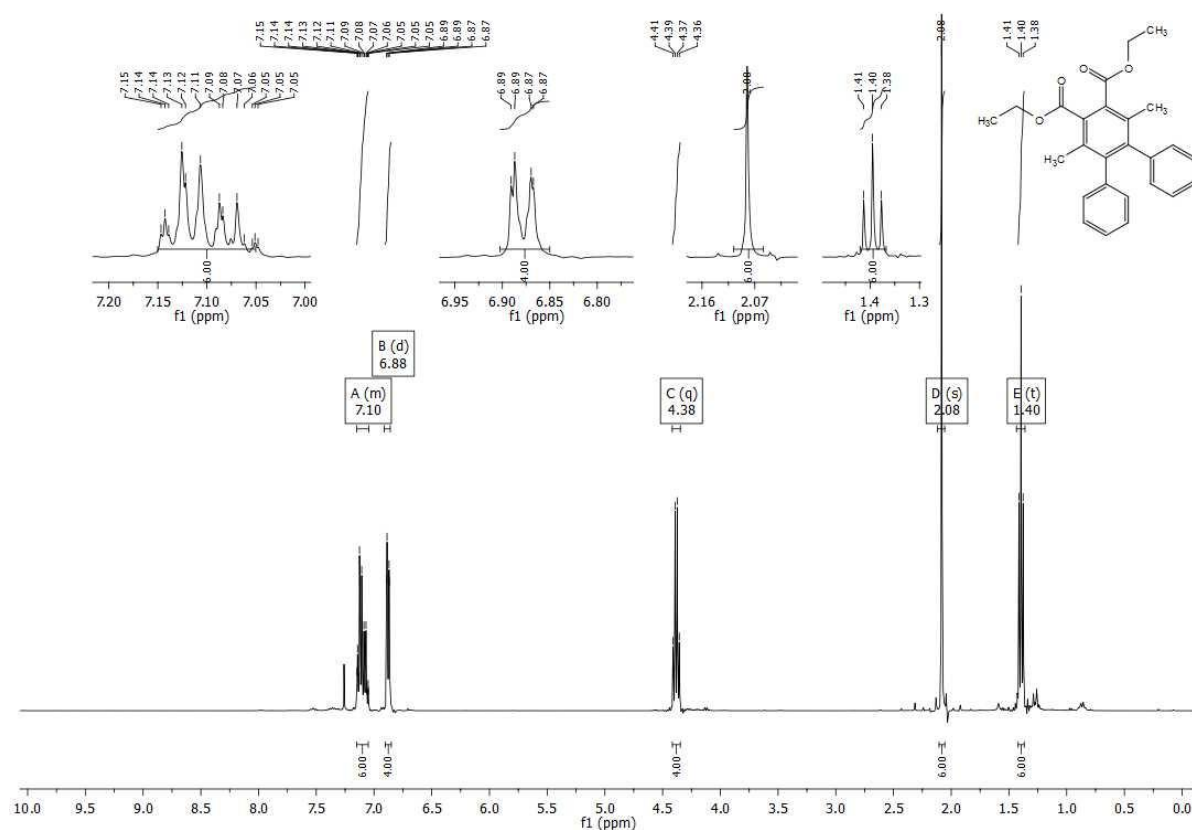
Widmo ^1H NMR 6-metylo-4,5-difenylopiran-2-onu (PF-1)



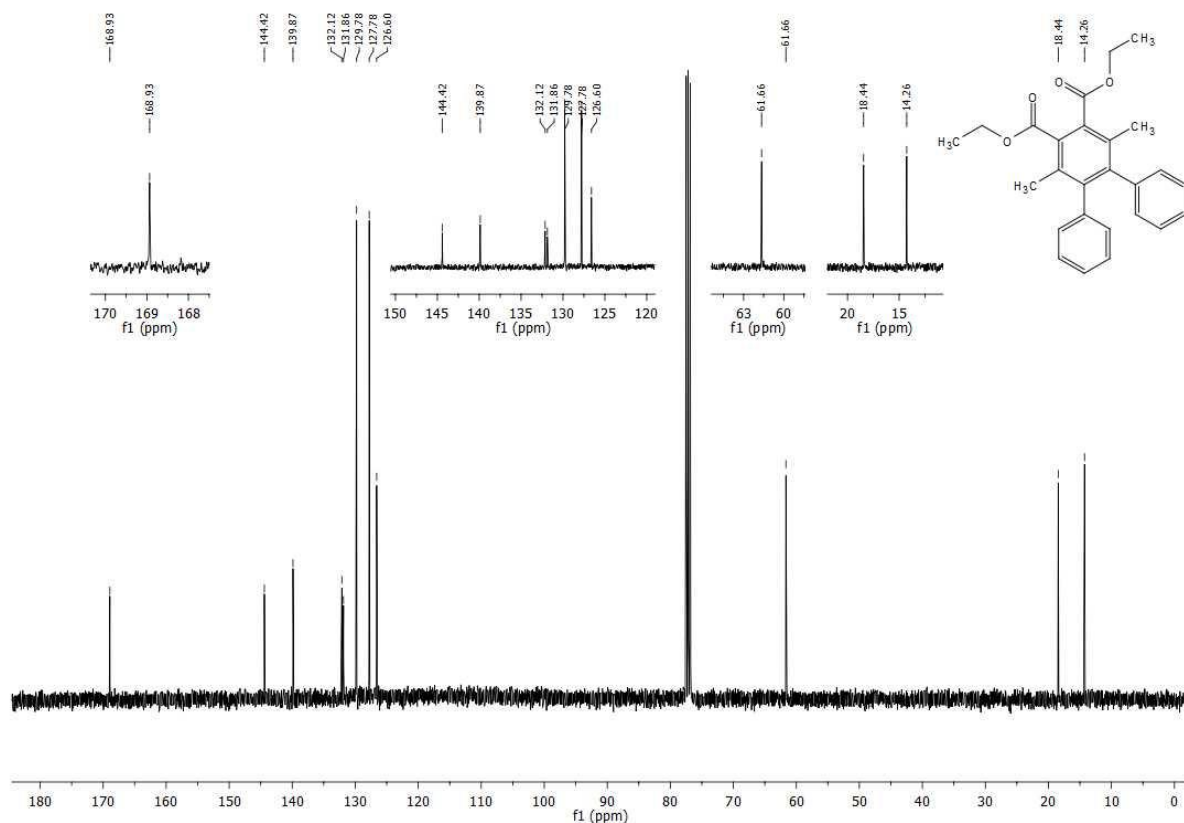
Widmo ^{13}C NMR 6-metylo-4,5-difenylopiran-2-onu (PF-1)



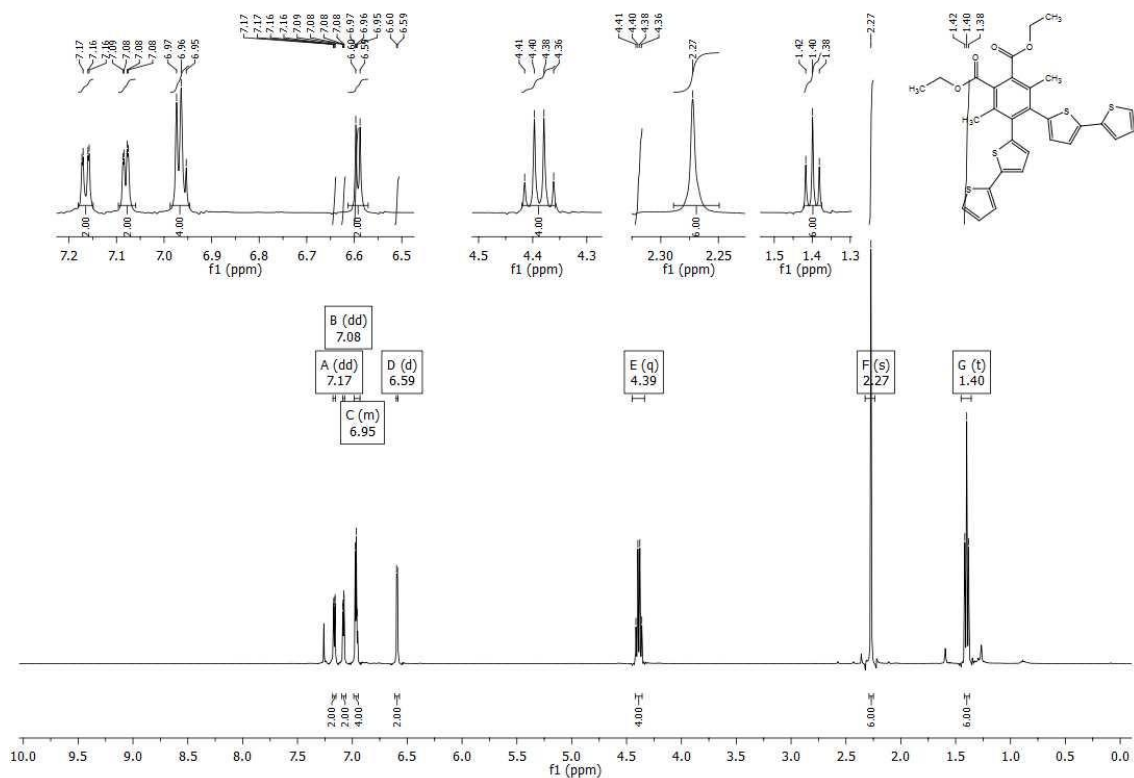
Widmo ^1H NMR 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzenu (RF-1)



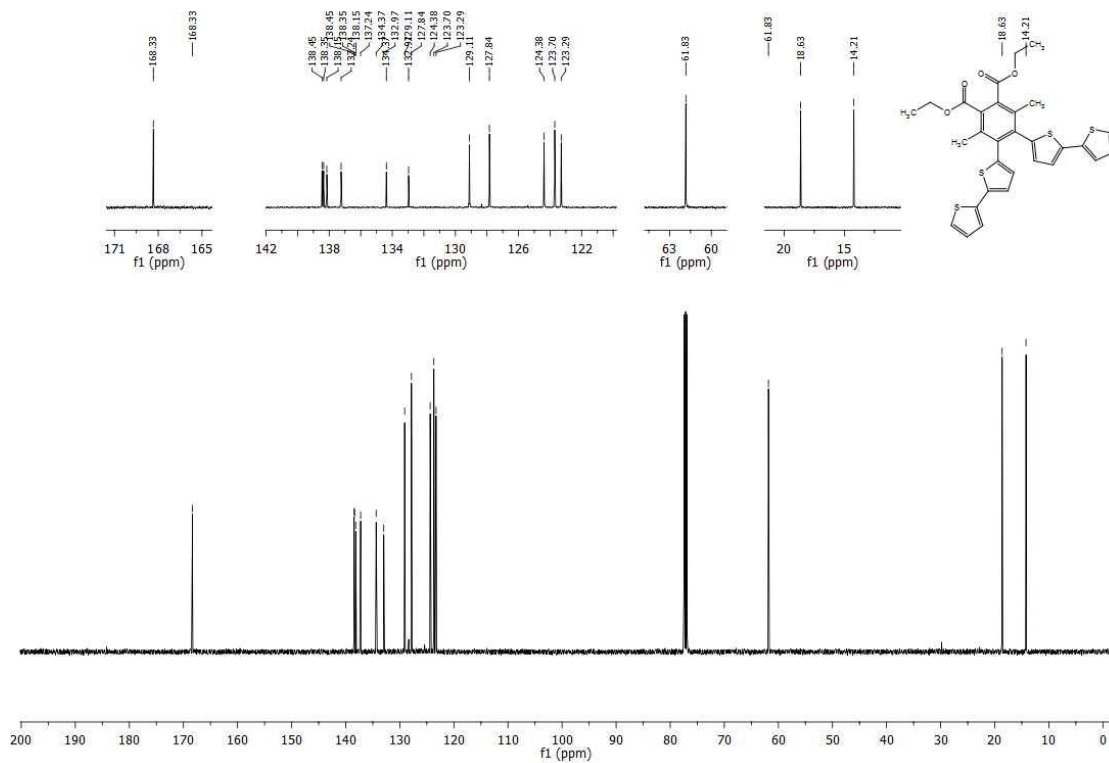
Widmo ^{13}C NMR 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzenu (RF-1)



Widmo ¹H NMR 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-yl)-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen (RB-1)

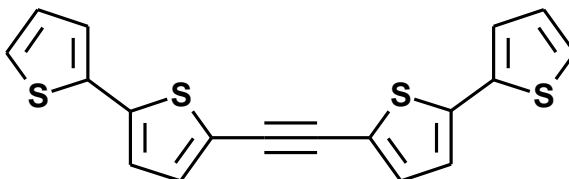


Widmo ¹³C NMR 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen (RB-1)



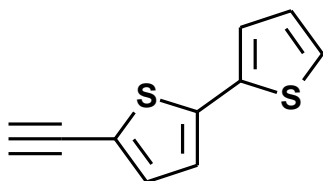
5. Podsumowanie

1. Opracowano metodę syntezy 1,2-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)acetylenu.

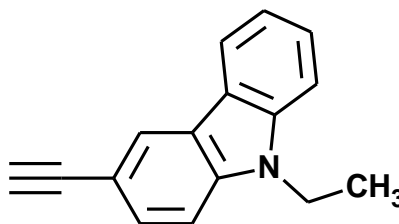


Patent Nr. P.402458

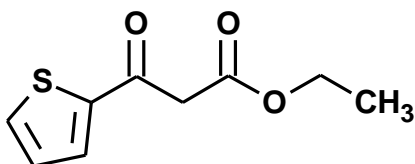
2. Otrzymano następujące półprodukty według udoskonalonych metod literaturowych:



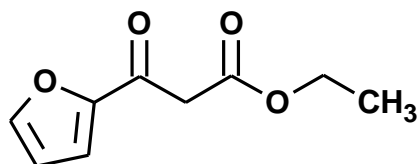
5-etynylo-2,2'-bitiofen



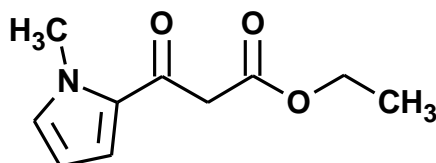
3-etynylo-N-etylokarbazol



3-Okso-3-(tiofen-2-ylo)propanian etylu

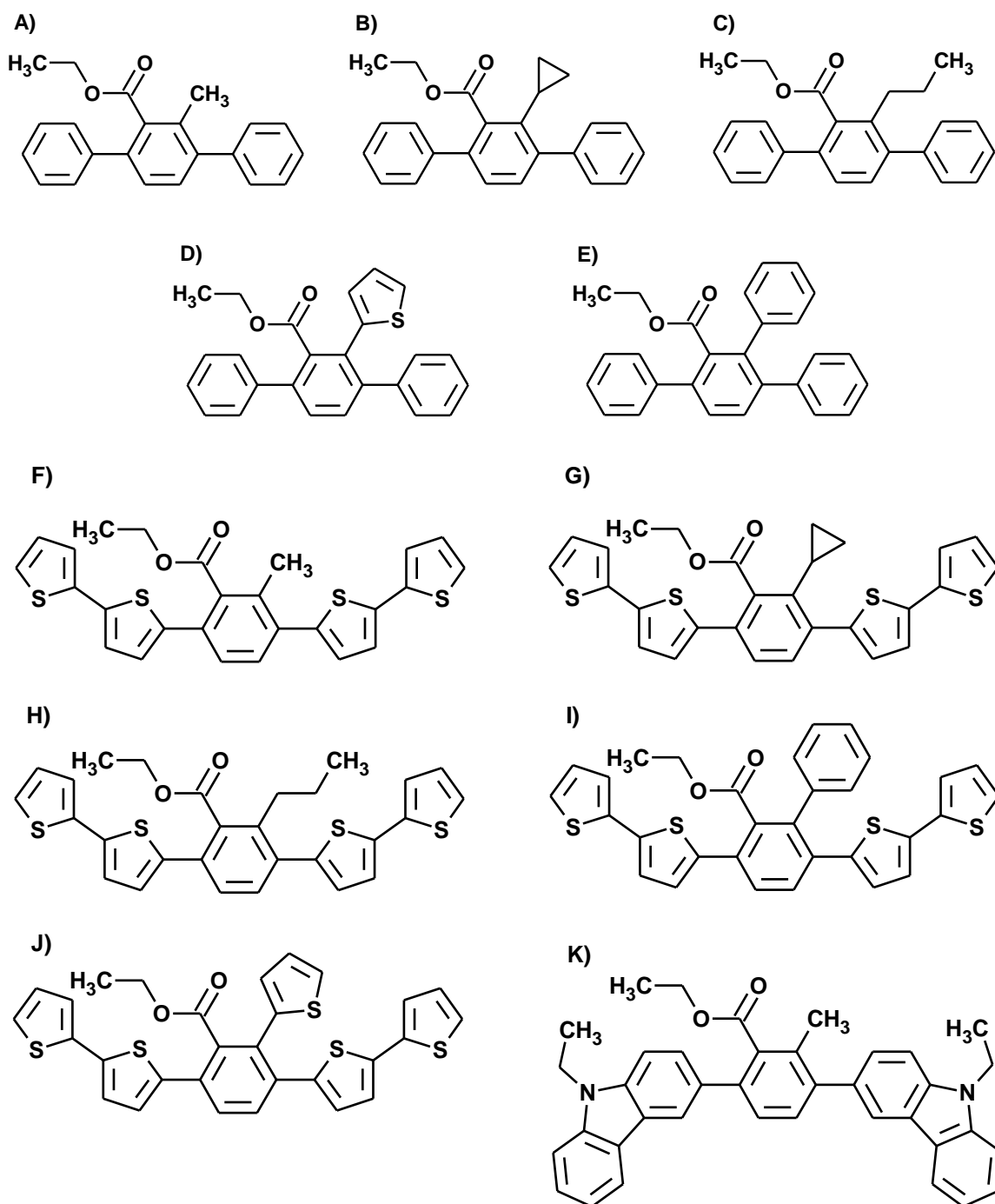


3-Okso-3-(furan-2-ylo)propanian etylu



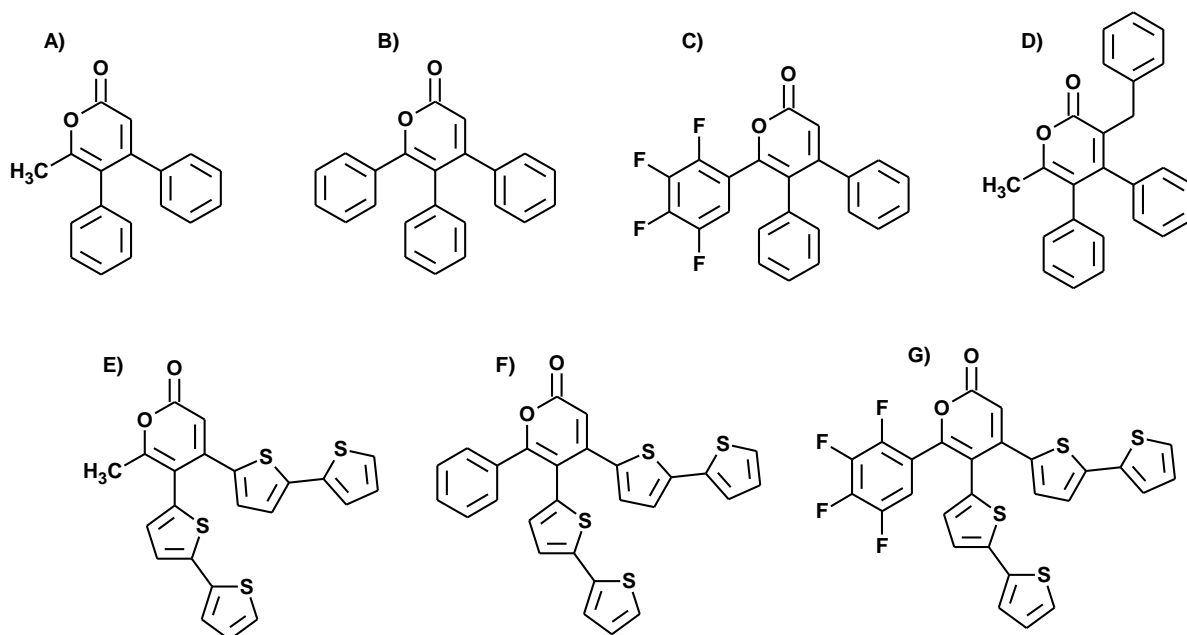
3-Okso-3-(N-metylopirol-2-ilo)propanian etylu

3. W reakcjach cykloaddycji [2+2+2] otrzymano 11 następujących tetrapodstawionych pochodnych benzenu (wydajności mieściły się w przedziale od 41% do 76%):



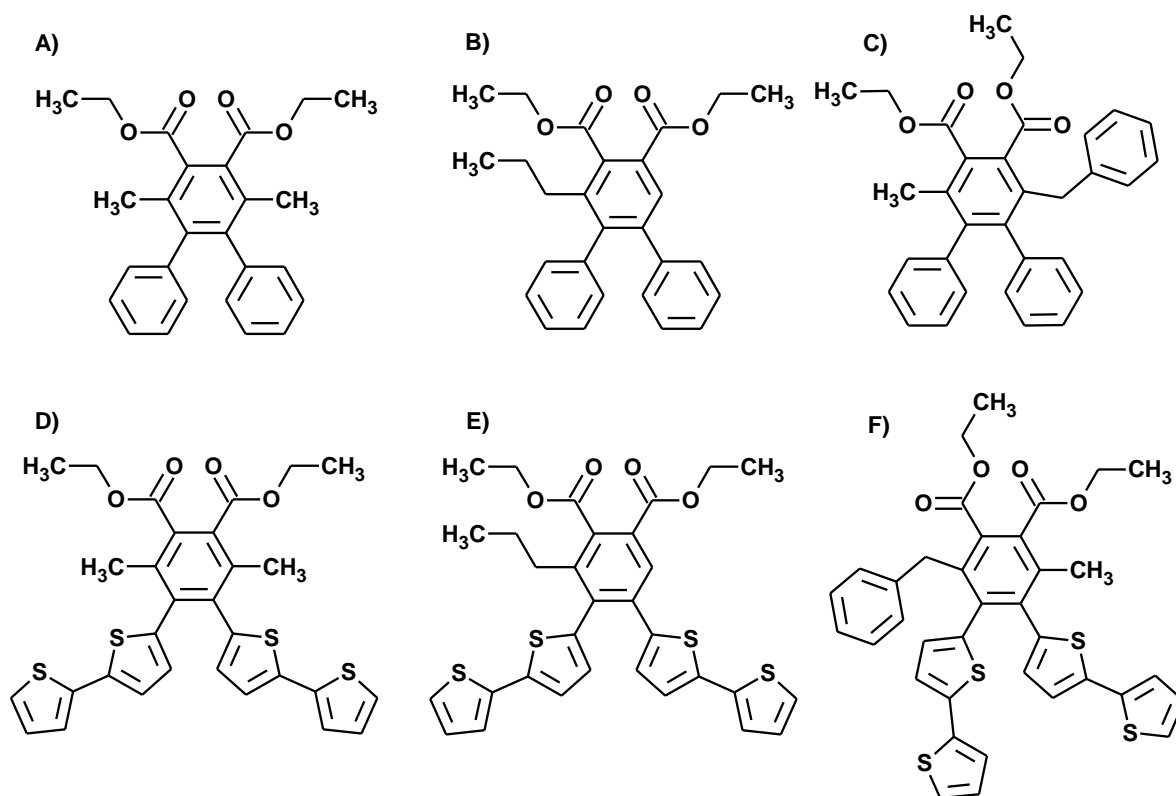
A) 3,6-difenylo-2-metyloetoksykarbonylobenzen, **B)** 2,3,6-trifenyloetoksykarbonylobenzen, **C)** 3,6-difenylo-2-propyloetoksykarbonylobenzen, **D)** 3,6-difenylo-2-cyklopropyloetoksykarbonylobenzen, **E)** 3,6-difenylo-2-(tiofen-2-ylo)-etoksykarbonylobenzen, **F)** 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-metylo-2-etoksykarbonylobenzen, **G)** 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-cyklopropylo-2-etoksykarbonylobenzen, **H)** 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-propylo-2-etoksykarbonylobenzen, **I)** 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-fenylo-2-etoksykarbonylobenzen, **J)** 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-(tiofen-2-ylo)-2-etoksykarbonylobenzen, **K)** 1,4-bis(N-etylokarbazol-3-ylo)-3-metylo-2-etoksykarbonylobenzen

4. W reakcjach cykloaddycji [2+1+2+1] otrzymano 7 następujących pochodnych 2-piranonu (wydajności mieściły się w przedziale od 57% do 81%):



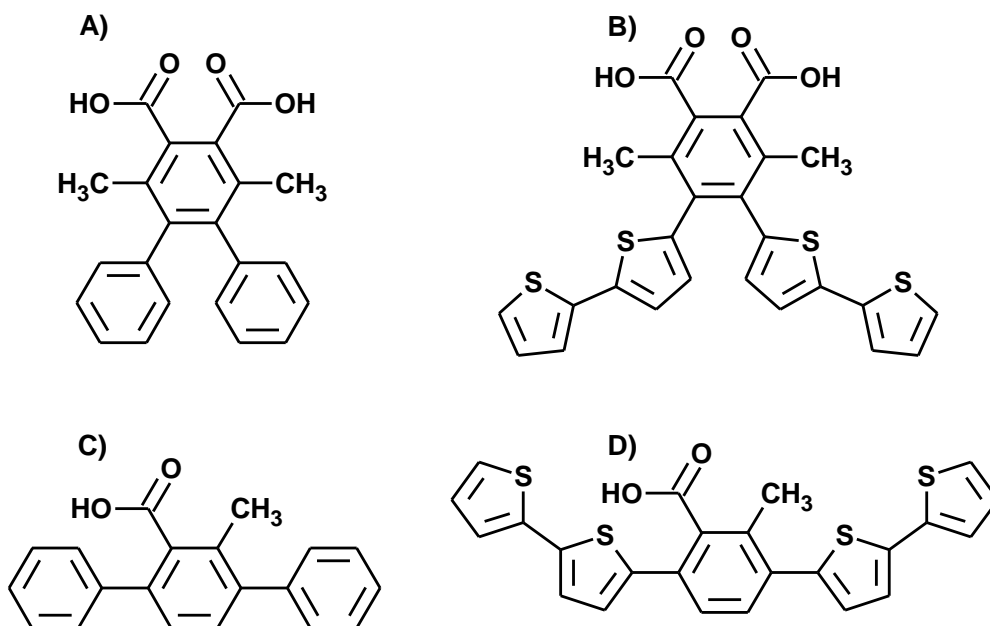
A) 6-metylo-4,5-difenylopiran-2-on, **B)** 4,5,6-trifenylopiran-2-on, **C)** 6-(2,3,4,5-tetrafluorofenylo)-4,5-difenylopiran-2-on, **D)** 6-benzyl-3-metylo-4,5-difenylopiran-2-on, **E)** 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-6-metylopiran-2-on, **F)** 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-6-fenylopiran-2-on, **G)** 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-6-(2,3,4,5-tetrafluorofenylo)piran-2-on

5. W kaskadzie reakcji cykloaddycji [2+1+2+1] oraz [4+2] otrzymano 6 penta- i heksapodstawionych pochodnych benzenu (wydajności mieściły się w przedziale od 44% do 76%):



A) 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen, **B)** 4,5-difenylo-3-propylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen, **C)** 3-benzylo-4,5-difenylo-6-metylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen, **D)** 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3,6-dimetylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen, **E)** 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-propylo-1,2-di(etoksykarbonylo)benzen, **F)** 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-benzylo-6-metylo-1,2-bis(etoksykarbonylo)benzen

6. W reakcjach hydrolizy ugrupowania estrowego otrzymano 4 następujące pochodne kwasu benzoesowego i benzenodikarboksylowego (wydajności mieściły się w przedziale od 56% do 79%):



A) 4,5-difenylo-3,6-dimetylo-1,2-bis(karboksy)benzen, **B)** 4,5-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3,6-dimetylo-1,2-bis(karboksy)benzen, **C)** Kwas 2-metylo-3,6-difenylobenzoesowy, **D)** 1,4-bis(2,2'-bitiofen-5-ylo)-3-metylo-2-karboksybenzen

7. Dla otrzymanych związków przeprowadzono badania elektrochemiczne, w tym wyznaczono wartości potencjałów utleniania i redukcji. Wszystkie pochodne zawierające w swej strukturze dwa fragmenty elektropolimeryzowalne poddano próbom polimeryzacji. Dla uzyskanych polimerów wykonano badania spektroelektrochemiczne, a także zbadano ich stabilność. Polimery otrzymane z tetrapodstawionych pochodnych benzenu wykazywały właściwości elektrochromowe. Co ciekawe, politiofeny uzyskane z pochodnych 2-piranonu również okazały się stabilne, zarówno podczas p, jak i n-domieszkowania. Przepływ ładunku przez pierścień 2-piranonu nie powodował jego rozkładu. W przypadku penta- i heksapodstawionych pochodnych benzenu udało się otrzymać dwa polimery, z czego tylko jeden z nich okazał się stabilny. Ponadto wykazano, iż zamiana fragmentu estrowego na grupę COOH wywiera znaczący wpływ na właściwości cząsteczek, zarówno w przypadku redukcji, jak i utleniania. Dla pochodnej zawierającej dwie grupy karboksylowe polimeryzacja staje się niemożliwa w warunkach, w jakich przeprowadzano ją dla wszystkich innych molekuł w ramach niniejszej pracy. Natomiast pochodna z jednym ugrupowaniem COOH ulega polimeryzacji, jednakże zachowuje się zupełnie inaczej niż jej analog estrowy, zarówno co do wartości potencjałów przy których zachodzą procesy elektrodowe, jak i ich charakteru.

8. Wyniki badań elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych zostały poszerzone o obliczenia DFT, w celu lepszego zrozumienia zależności pomiędzy budową otrzymanych związków, a ich właściwościami. Dla wszystkich otrzymanych związków przedstawiono położenie orbitali HOMO i LUMO, co pozwoliło pogłębić dyskusję i ustalić na których fragmentach danych cząsteczek zachodzą procesy utleniania i redukcji. Było to szczególnie istotne w przypadku tetrapodstawionych pochodnych benzenu, wykazujących elektrochromizm, a także posiadających w swej strukturze dwa podstawniki 2,2'-bitiofen-5-yłowe. Wykazano wreszcie, iż obliczenia DFT pozwalają w miarę precyzyjnie oszacować energię orbitalu HOMO, natomiast znacznie przeszacowują energię orbitalu LUMO.

6. Wykaz osiągnięć naukowych

Publikacje:

1. S. Krompiec, M. Filapek, I. Grudzka, **S. Kula**, A. Słodek, L. Skorka, W. Danikiewicz, P. Ledwon, M. Lapkowski, An ambipolar behavior of novel ethynyl-bridged polythiophenes – A comprehensive study, **Synthetic Metals**, 2013, 165, 7-16,
2. M. Grucela-Zajac, K. Bijak, **S. Kula**, M. Filapek, M. Wiacek, H. Janeczek, L. Skorka, J. Gasiorowski, K. Hingerl, N. S. Sariciftci, N. Nosidlak, G. Lewinska, J. Sanetra, E. Schab-Balcerzak, (Photo)physical Properties of New Molecular Glasses End-Capped with Thiophene Rings Composed of Diimide and Imine Units, **The Journal of Physical Chemistry C**, 2014, 118, 13070–13086.
3. A. Jarczyk-Jedryka, K. Bijak, D. Sek, M. Siwy, M. Filapek, J. G. Malecki, **S. Kula**, G. Lewinska, E. M. Nowak, J. Sanetra, H. Janeczek, K. Smolarek, S. Mackowski, E. Schab-Balcerzak, Unsymmetrical and symmetrical azines toward application in organic photovoltaic, **Optical Materials**, 2015, 39, 58-68.
4. S. Krompiec, M. Filapek, I. Grudzka-Flak, A. Słodek, **S. Kula**, J. G. Małecki, J. Malarz, G. Szafraniec-Gorol, M. Penkala, E. Schab-Balcerzak, M. Paluch, M. Mierzwa, M. Matussek, A. Szłapa, M. Pająk, D. Błach, B. Marcol, W. Danikiewicz, B. Boharewicz, A. Iwan, Multifaceted strategy for the synthesis of diverse 2,2'-bithiophene derivatives, **Molecules**, 2015, 20, 3, 4565-4593.
5. E. Schab-Balcerzak, M. Siwy, M. Filapek, **S. Kula**, G. Malecki, K. Laba, M. Lapkowski, H. Janeczek, M. Domanski, New core-substituted with electron-donating group 1,8-naphthalimides towards optoelectronic applications, **Journal of Luminescence**, 2015, 166, 22-39.
6. **S. Kula**, A. Szłapa, J.G. Malecki, A. Maroń, M. Matussek, E. Schab-Balcerzak, M. Siwy, M. Domanski, M. Sojka, W. Danikiewicz, S. Krompiec, M. Filapek, Synthesis and photophysical properties of novel multisubstituted benzene and naphthalene derivatives with high 2D- π -conjugation, **Optical Materials**, 2015, 47, 118–128.

7. T. Klemens, A. Świtlicka-Olszewska, B. Machura, M. Grucela, E. Schab-Balcerzak, K. Smolarek, S. Mackowski, A. Szlapa, **S. Kula**, S. Krompiec, P. Lodowski, A. Chrobok, Rhenium(I) terpyridine complexes – synthesis, photophysical properties and application in organic light emitting devices, **Dalton Transactions**, 2016, 45, 1746-1762.

8. A. Jarczyk-Jedryka, M. Filapek, J. Malecki, **S. Kula**, H. Janeczek, B. Boharewicz, A. Iwan, E. Schab-Balcerzak, Symmetrical N-acylsubstituted dihydrazones containing bithiophene core - Photophysical, electrochemical and thermal characterization, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 2016, 159, 169-176.

9. A. Szłapa, **S. Kula**, U. Błaszkievicz, M. Grucela, E. Schab-Balcerzak, M. Filapek, Simple donor- π -acceptor derivatives exhibiting aggregation-induced emission characteristics for use as emitting layer in OLED, **Dyes and Pigments**, 2016, 129, 80-89.

10. A. Maroń, A. Szłapa, T. Klemens, **S. Kula**, B. Machura, S. Krompiec, J. G. Małecki, A. Świtlicka-Olszewska, K. Erfurt, A. Chrobok, Tuning the photophysical properties of 4'-substituted terpyridines - experimental and theoretical study, **Organic & Biomolecular Chemistry**, 2016, 14, 3793-3808.

11. T. Klemens, A. Świtlicka-Olszewska, B. Machura, M. Grucela, H. Janeczek, E. Schab-Balcerzak, A. Szłapa, **S. Kula**, S. Krompiec, K. Smolarek, D. Kowalska, S. Mackowski, K. Erfurt, P. Lodowski, Synthesis, photophysical properties and application in organic light emitting devices of rhenium(I) carbonyls incorporating functionalized 2,2':6',2''-terpyridines, **RSC Advances**, 2016, 6, 56335-56352.

12. M. Filapek, M. Matussek, A. Szłapa, **S. Kula**, M. Pajak, The influence of experimental conditions and intermolecular interaction on the band gap determination. Case study of perylene diimide and carbazole-fluorene derivatives, **Electrochimica Acta**, 2016, 216, 449–456.

13. A. Maroń, **S. Kula**, A. Szłapa-Kula, A. Świtlicka, B. Machura, S. Krompiec, J. G. Małecki, R. Kruszyński, A. Chrobok, E. Schab-Balcerzak, S. Kotowicz, M. Siwy, K. Smolarek, S. Maćkowski, H. Janeczek, M. Libera, 2,2':6',2''-Terpyridine Analogues: Structural, Electrochemical, and Photophysical Properties of 2,6-Di(thiazol-2-yl)pyridine Derivatives, **European Journal of Organic Chemistry**, 2017, 2730-2745.

Zgłoszenia patentowe:

1. S. Krompiec, J. Malarz, C. Pietraszuk, B. Powała, S. Rogalski, M. Filapek, B. Marcol, M. Penkala, E. Kowalska, J. Polański, A. Słodek, S. Kula, I. Grudzka, P. Bujak, *Izoksazoliny trójpodstawione oraz sposób ich otrzymywania*, **Nr. P.401600**, (13.11.2012).
2. S. Krompiec, J. Malarz, C. Pietraszuk, B. Powała, S. Rogalski, M. Filapek, B. Marcol, M. Penkala, E. Kowalska, J. Polański, A. Słodek, S. Kula, I. Grudzka, P. Bujak, *Izoksazoliny tripodstawione w pozycjach 3, 4 i 5 oraz sposób ich otrzymywania*, zgłoszenie patentowe, **Nr. P.401601**, (13.11.2012).
3. S. Krompiec, J. Malarz, C. Pietraszuk, B. Powała, S. Rogalski, M. Filapek, B. Marcol, M. Penkala, E. Kowalska, J. Polański, A. Słodek, S. Kula, I. Grudzka, P. Bujak, *Izoksazoliny 3,4,5-tripodstawione oraz sposób ich otrzymywania*, zgłoszenie patentowe, **Nr. P.401602**, (13.11.2012).
4. S. Krompiec, S. Kula, M. Filapek, T. Flak, I. Grudzka, *Nowa pochodna acetylenu oraz sposób jej otrzymywania*, zgłoszenie patentowe, **Nr. P.402458**, (17.01.2013).
5. S. Krompiec, J. Malarz, M. Filapek, M. Paluch, S. Pawlus, C. Pietraszuk, B. Powała, S. Rogalski, B. Marcol, M. Penkala, S. Kula, *Sposób otrzymywania 3,4,5-tripodstawionych izoksazolin*, zgłoszenie patentowe, **Nr. P.402909**, (26.02.2013).
6. S. Krompiec, M. Filapek, K. Janicka, D. Błach, S. Kula, M. Paluch, S. Pawlus, *3,5-dipodstawione oraz 3,4,5-tripodstawione izoksazole oraz sposób ich otrzymywania*, zgłoszenie patentowe, **Nr. P.403324**, (27.03.2013).
7. S. Krompiec, A. Szłapa, **S. Kula**, M. Matussek, M. Filapek, D. Zych, K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, B. Marcol, *Sposób otrzymywania 1,2-bis(fluorenowych) pochodnych acetylenu*, zgłoszenie patentowe, **Nr. P.411099**, (02.02.2015).
8. S. Krompiec, A. Szłapa, **S. Kula**, M. Filapek, D. Zych, K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, B. Marcol, *Sposób otrzymywania 1,2-bis(N-alkilokarbazol-3-ylo)acetylenów*, zgłoszenie patentowe, **Nr. P.411100**, (02.02.2015).

9. S. Krompiec, **S. Kula**, M. Filapek, A. Szłapa, D. Matuszczyk, P. Wesołowska, Z. Mitreğa, *Sposób otrzymywania 2,2'-bis(3,4-etylenodioksytiofenu)*, *zgłoszenie patentowe*, **Nr. P.416237, (23.02.2016)**.
10. G. Benke, K. Leszczyńska-Sejda, S. Krompiec, A. Szłapa, S. Kula, M. Matussek, M. Ciszewski, J. Malarz, G. Machelska, K. Witman, P. Żak, C. Pietraszuk, *„Sposób odzysku palladu z przetworzonych katalizatorów”*, *zgłoszenie patentowe*, **Nr. P.417336, (31.05.2016)**
11. K. Leszczyńska-Sejda, G. Benke, J. Malarz, M. Ciszewski, M. Drzazga, G. Machelska, K. Witman, S. Krompiec, A. Szłapa-Kula, **S. Kula**, *„Sposób wytwarzania bezwodnego renianu(VII) miedzi (II)”* **Nr. P.419868 (19.12.2016)**.
12. G. Benke, K. Leszczyńska-Sejda, J. Malarz, M. Ciszewski, M. Drzazga, G. Machelska, K. Witman, D. Zych, M. Matussek, A. Szłapa-Kula, **S. Kula**, C. Pietraszuk, P. Żak, *„Sposób otrzymywania renianu(VII) tetraaminapalladu(II)”* **Nr. P.419866 (19.12.2016)**.

Patenty:

1. S. Krompiec, **S. Kula**, M. Filapek, T. Flak, I. Grudzka, *„Nowa pochodna acetyleny oraz sposób jej otrzymywania”*, - patent na wynalazek, **Nr. P.402458, (2014r)**.
2. S. Krompiec, J. Malarz, C. Pietraszuk, B. Powąła, S. Rogalski, M. Filapek, B. Marcol, M. Penkala, E. Kowalska, J. Polański, A. Słodek, **S. Kula**, I. Grudzka, P. Bujak, *„Izoksazoliny trójpodstawione oraz sposób ich otrzymywania”* - patent na wynalazek **P.401600 (2016r)**.
3. S. Krompiec, J. Malarz, C. Pietraszuk, B. Powąła, S. Rogalski, M. Filapek, B. Marcol, M. Penkala, E. Kowalska, J. Polański, A. Słodek, **S. Kula**, I. Grudzka, P. Bujak, *„Izoksazoliny tripodstawione w pozycjach 3, 4 i 5 oraz sposób ich otrzymywania”* - patent na wynalazek **P.401601 (2016r)**.
4. S. Krompiec, J. Malarz, C. Pietraszuk, B. Powąła, S. Rogalski, M. Filapek, B. Marcol, M. Penkala, E. Kowalska, J. Polański, A. Słodek, **S. Kula**, I. Grudzka, P. Bujak, *„Izoksazolina 3,4,5-tripodstawiona oraz sposób jej otrzymywania”* - patent na wynalazek **P.401602 (2016r)**.

5. S. Krompiec, M. Filapek, K. Janicka, D. Błach, **S. Kula**, M. Paluch, S. Pawlus, „3,5-dipodstawione oraz 3,4,5-tripodstawione izoksazole oraz sposób ich otrzymywania”, **P.403324 (2017r)**.

Wybrane postery na konferencjach (łącznie ponad 50):

1. **S. Kula**, A. Szłapa, A. Bugaj, A. Tkocz, M. Matussek, S. Krompiec, New tetrasubstituted benzene derivative – [2+2+2] cycloaddition reactions, The XXXVIIth symposium „Chromatographic methods of investigating the organic compounds” Szczyrk 11.06.2014 – 13.06.2014.
2. **S. Kula**, A. Szłapa, A. Bugaj, A. Tkocz, M. Filapek, S. Krompiec, Reakcje cykloaddycji katalizowane kompleksowymi związkami renu – pentapodstawione pochodne benzenu, „57 Zjazd PTChem i SITPChem” Częstochowa 14.09.2014 – 18.09.2014. (*wyróżnienie za najlepszy poster w sekcji Chemia organiczna*).
3. **S. Kula**, A. Szłapa, M. Matussek, A. Jędrzejowska, S. Krompiec, Reakcje cykloaddycji alkinów do β -ketoestrów – nowe możliwości w syntezie materiałów na potrzeby organicznej elektroniki" 58 Zjazd PTChem i SITPChem" Gdańsk 21.09.2015 - 25.09.2015.

Udział w projektach naukowych

1. NCN, Nr grantu: 2011/01/B/ST5/06309, „Etynylobitiofen: uniwersalny reagent do syntezy nowych układów karbo- i heterocyklicznych, nowych kompleksów metali, oraz nowych politiofenów o oczekiwanych właściwościach”, Uniwersytet Śląski, 2011-2014 (360 000 PLN).
2. NCBiR, „Innowacyjne materiały i nanomateriały z polskich źródeł reny i metali szlachetnych dla katalizy, farmacji i organicznej elektroniki”. Konsorcjum realizujące: Instytut Metali Nieżelaznych z Gliwic (Lider), Uniwersytet Śląski (4 zespoły z Instytutu Chemii i 1 zespół z Instytutu Fizyki), UAM w Poznaniu (jeden zespół), UMK w Toruniu (jeden zespół), Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych w Zabrze (jeden zespół), Partner Przemysłowy: Firma Syntal Chemicals Sp. z o.o. z Gliwic. Realizacja: 2014-2016. Wartość projektu: 8 550 000 PLN. Wartość zadania, w którym mieści się niniejszy doktorat: 600 000 PLN.

Projekty naukowe (kierownik):

1. NCN, Nr grantu: DEC-2015/17/N/ST5/03892, „Związki karbonyłowe i dikarbonyłowe – nowe możliwości w syntezie materiałów dla fotowoltaiki i organicznej elektroniki”, Uniwersytet Śląski, 2016-2018 (100 000 PLN).

Stáže naukowe i stypendia:

1. Staż naukowy w Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN w Zabrze (01.03.2012 – 01.09.2012).
2. Staż w Syntal Chemicals w Gliwicach w ramach programu stypendialnego "TWING – Transfer Wiedzy Nauka-Gospodarka" (01.07.2013 – 23.08.2013).
3. Staż naukowy w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach w ramach programu stypendialnego „Fundament Optymalnego Rozwoju: Staże z Technologii – FORSZT” (20.05.2014 - 04.06.2014).

7. Bibliografia

- [1] N. Hall, *Chem. Commun.*, **2003**, 1-4.
- [2] Y. Li (ed.), **2015**, *Organic Optoelectronic Materials*, ch: Conducting Polymers, Lecture Notes in Chemistry 91, Springer International Publishing Switzerland, ISBN: 978-3-319-16861-6 (Print), 978-3-319-16862-3 (Online).
- [3] J. Campbell Scott, **2010**, *Nanostructured Conductive Polymers*, ch: History of Conductive Polymers, Wiley, ISBN: 9780470745854 (Print), 9780470661338 (Online).
- [4] M. Karakawa, Y. Ie, Y. Aso, *Semicond. Sci. Technol.*; **2011**, 26, 034004.
- [5] T. Yamamoto; *NPG Asia Mater.*, **2010**, 2, 54.
- [6] R.P. Ortiz, H. Yan, A. Facchetti, T.J. Marks; *Materials*; **2010**, 3, 1533.
- [7] N. Maouche, B. Nessark; *International Journal of Electrochemistry*; 2011 Article ID 670513.
- [8] J. Anand, S. Palaniappan, D. N. Sathyanarayana, *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, 23, 993–1018.
- [9] M. Gerard, A. Chaubey, B.D. Malhotra, *Biosens Bioelectron.*, **2002**, 17, 345–359.
- [10] A. Mirmohseni, A. Oladegaragoze, *Synthetic Met.*, **2000**, 114, 105–108.
- [11] P. Zarras, N. Anderson, C. Webber, D. J. Irvin, J. A. Irvin, A. Guenther, J. D. Stenger-Smith, *Radiat. Phys. Chem.*, **2003**, 68, 387–394.
- [12] M. A. Chougulea, S. G. Pawara, P. R. Godsea, R. N. Mulika, S. Senb, V. B. Patil, *Soft Nanoscience Letters*, 2011, 1, 6-10.
- [13] M. Ates, T. Karazehir, A. S. Sarac, *Current Physical Chemistry*, **2012**, 2, 224-240.
- [14] R. Kumar, S. Singh, B C Yadav, *International Advanced Research Journal in Science, Engineering and Technology*, **2015**, 2, 11, 110-124.
- [15] R. Balint, N. J. Cassidy, S. H. Cartmell, *Acta Biomater.*, **2014**, 10, 2341–2353.
- [16] I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, H. Meng, F. Wudl, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 2281-2305.
- [17] Ruo-Chen, L. Zheng-Ping, *Chinese Sci. Bull.*, **2009**, 54, 2028-2032.
- [18] Q. Wei, M. Mukaida, K. Kirihara, Y. Naitoh, T. Ishida, *Materials*, **2015**, 8, 732-750.
- [19] T. Stöcker, A. Köhler, R. Moos, *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **2012**, 50, 976-983.
- [20] W. Szlezyngier, **1999**, *Tworzywa sztuczne : nowe tworzywa sztuczne, polimery elektroprzewodzące, polimery biodegradowalne, polimery w medycynie i farmacji, prognozy i kierunki rozwoju tworzyw sztucznych po 2000 roku, nowe rodzaje środków pomocniczych*, t.3, Rzeszów.
- [21] F. Xu, Ch. Wang, L. Yang, S. Yin, A. Wedel, S. Janietz, H. Krueger, Y. Hua, *Synthetic Met.*, **2005**, 152, 221-224.

- [22] S. M. Richardson-Burns, J. L. Hendricks, D. C. Martin, *J. Neural Eng.*, **2007**, *4*, L6–L13.
- [23] T. Taka, *Synthetic Met.*, **1991**, *41*, 3, 1177–1180.
- [24] H. Zrida, K. Hriz, N. Jaballah, N. Sakly, D. Kreher, M. Majdoub, *Express Polym. Lett.*, **2014**, *8*, 10, 709–722.
- [25] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874–922.
- [26] K. Kranthiraja, K. Gunasekar, M. Song, Y.-S. Gal, J. W. Lee, S.-H. Jin, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2014**, *35*, 5, 1485–1490.
- [27] M. V. Musalov, V. A. Potapov, M. V. Musalova, S. V. Amosova, *Russ. J. Org. Chem.*, **2014**, *50*, 6, 898–899.
- [28] Z. She, D. Niu, L. Chen, M. A. Gunawan, X. Shanja, W. H. Hersh, Y. Chen, *J. Org. Chem.*, **2012**, *77*, 7, 3627–3633.
- [29] M. Schilz, H. Plenio, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 2798–2807.
- [30] W. Sun, Y. Wang, X. Wu, X. Yao, *Green Chem.*, **2013**, *15*, 2356–2360.
- [31] V.-H. Hoang, P.-T. Tran, M. Cui, V. T. H. Ngo, J. Ann, J. Park, J. Lee, K. Choi, H. Cho, H. Kim, H.-J. Ha, H.-S. Hong, S. Choi, Y.-H. Kim, J. Lee, *J. Med. Chem.* **2017**, *60*, 2573–2590.
- [32] P. J. González-Liste, J. Francos, S. E. García-Garrido, V. Cadierno, *J. Org. Chem.*, **2017**, *82*, 1507–1516.
- [33] J. Yang, M. Chen, J. Ma, W. Huang, H. Zhu, Y. Huang, W. Wang, *J. Mater. Chem. C*, **2015**, *3*, 10074–10078.
- [34] Y. Liang, Y.-X. Xie, J.-H. Li, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 379–381.
- [35] V. Kozell, M. McLaughlin, G. Strappaveccia, S. Santoro, L. A. Bivona, C. Aprile, M. Gruttadauria, L. Vaccaro, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2016**, *4*, 7209–7216.
- [36] I. R. Baxendale, S. C. Schou, J. Sedelmeier, S. V. Ley, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 89 – 94.
- [37] R. E. Islas, J. Cárdenas, R. Gaviño, E. Garcia-Rios, L. Lomas-Romero, J. A. Morales-Serna, *RSC Adv.*, **2017**, *7*, 9780–9789.
- [38] A. L. Isfahani, I. Mohammadpoor-Baltork, V. Mirkhani, A. R. Khosropour, M. Moghadam, S. Tangestaninejad, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 5603–5609.
- [39] A. Jančařík, J. Rybáček, K. Cocq, J. V. Chocholoušová, J. Vacek, R. Pohl, L. Bednářová, P. Fiedler, I. Cisařová, I. G. Stará, I. Sary, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, *52*, 9970 –9975.
- [40] T. Nishida, S. Ohta, F. Xu, K. Shinohara, T. Kamada, H. Akashi, M. Takezaki, K. Wakamatsu, A. Orita, *Org. Lett.*, **2016**, *18*, 3988–3991.
- [41] R. Rathore, C. L. Burns, S. A. Abdelwahed, *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 11, 1689–1692.

- [42] J. A. Marsden, M. M. Haley, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, (Eds.: A. de Meijere, F. Diederich), Wiley -VCH, Weinheim, **2004**, 317 – 345.
- [43] M. Blom, S. Norrehed, C.-H. Andersson, H. Huang, M. E. Light, J. Bergquist, H. Grennberg, A. Gogoll, *Molecules* **2016**, *21*, 16, 1-24.
- [44] T.-C. Lin, Y.-Y. Liu, M.-H. Li, Y.-H. Lee, *Dyes Pigments*, **2014**, *109*, 72-80.
- [45] M. G. Sarwar, B. Dragisić, E. Dimitrijević, M. S. Taylor, *Chem. Eur. J.*, **2013**, *19*, 2050 – 2058.
- [46] G. S. Kottas, T. Brotin, P. F. H. Schwab, K. Gala, Z. Havlas, J. P. Kirby, J. R. Miller, J. Michl, *Organometallics*, **2014**, *33*, 3251–3264.
- [47] Y. Cao, M. O. Wolf, B. O. Patrick, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8985–8993.
- [48] W. Zhang, H. Wu, Z. Liu, P. Zhong, L. Zhang, X. Huang, J. Cheng, *Chem. Commun.*, **2006**, 4826–4828.
- [49] R. Matake, Y. Niwa, H. Matsubara, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 2354–2357.
- [50] S. Rieckhoff, T. Hellmuth, R. Peters, *J. Org. Chem.*, **2015**, *80*, 13, 6822–6830.
- [51] O. Soares do Rêgo Barros, A. Favero, C. W. Nogueira, P. H. Menezes, G. Zeni, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 2179–2182.
- [52] H. Christensen, C. Schj rth-Eskesen, M. Jensen, S. Sinning, H. H. Jensen, *Chem. Eur. J.*, **2011**, *17*, 10618 – 10627.
- [53] E. K. Yum, J. W. Son, S. K. Kim, S. N. Kim, K. M. Kim, C. W. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2010**, *31*, 7, 2097-2099.
- [54] H. Sashida, S. Yasuie, *J. Heterocyclic Chem.* **1998**, *35*, 725.
- [55] P. Chuentragool, K. Vongnam, P. Rashatasakhon, M. Sukwattanasinitt, S. Wacharasindhu, *Tetrahedron*, **2011**, *67*, 8177-8182.
- [56] J. Wu, H.-G. Xia, K. Gao, *Org. Biomol. Chem.*, **2006**, *4*, 126–129.
- [57] E. Pan, S. Cao, P. J. Brodie, M. W. Callmander, R. Randrianaivo, S. Rakotonandrasana, E. Rakotobe, V. E. Rasamison, K. Tendyke, Y. Shen, E. M. Suh, D. G. I. Kingston, *J. Nat. Prod.* **2011**, *74*, 1169–1174.
- [58] X. Zhou, H. Ma, C. Shi, Y. Zhang, X. X. Liu, G. Huang, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 237–240.
- [59] X. Han, T. Lei, X.-L. Yang, L.-M. Zhao, B. Chen, C.-H. Tung, L.-Z. Wu, *Tetrahedron Lett.*, **2017**, *58*, 1770–1774.
- [60] B. S. P. A. Kumar, B. Madhav, K. H. V. Reddy, Y. V. D. Nageswar, *Tetrahedron Lett.*, **2011**, *52*, 2862–2865.

- [61] G. V. M. Sharma, J. J. Reddy, P. S. Lakshmi, P. R. Krishna, *Tetrahedron Lett.*, **2005**, *46*, 6119–6121.
- [62] S. Vazquez-Rodriguez, R. L. López, M. J. Matos, G. Armesto-Quintas, S. Serra, E. Uriarte, L. Santana, F. Borges, A. M. Crego, Y. Santos, *Bioorgan. Med. Chem.*, **2015**, *23*, 7045–7052.
- [63] M. Eghtedari, Y. Sarrafi, H. Nadri, M. Mahdavi, A. Moradi, F. H. Moghadam, S. Emami, L. Firoozpour, A. Asadipour, O. Sabzevari, A. Foroumadi, *Eur. J. Med. Chem.*, **2017**, *128*, 237–246.
- [64] Y. Kuninobu, A. Kawata, M. Nishi, H. Takata, K. Takai, *Chem. Commun.*, **2008**, 6360–6362.
- [65] Y. Kuninobu, H. Takata, A. Kawata, K. Takai, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 3133–3135.
- [66] Y. Kuninobu, M. Nishi, S. S. Yudha, K. Takai, *Org. Lett.*, **2008**, *10*, 3009–3011.
- [67] Y. Kuninobu, M. Nishi, A. Kawata, H. Takata, Y. Hanatani, A. Iwai, K. Takai, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 334–341.
- [68] M. J. Sandridge, S. France, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4218–4221.
- [69] J. Hu, X. Wang, L. Chen, M. Huang, W. Tang, J. Zuo, Y.-C. Liu, Z. Shi, R. Liu, J. Shen, B. Xiong, *Bioorgan. Med. Chem Lett.*, **2016**, *26*, 721–725.
- [70] L. Pulipati, J. P. Sridevi, P. Yogeewari, D. Sriram, S. Kantevari, *Bioorgan. Med. Chem Lett.*, **2016**, *26*, 3135–3140.
- [71] N. S. Y. Loy, S. Choi, S. Kim, C.-M. Park, *Chem. Commun.*, **2016**, *52*, 7336–7339
- [72] S. Kumar, W. Namkung, A. S. Verkman, P. K. Sharma, *Bioorgan. Med. Chem*, **2012**, *20*, 4237–4244.
- [73] R. V. Ragavan, V. Vijayakumar, K. Rajesh, B. P. Reddy, S. Karthikeyan, N. S. Kumari, *Bioorgan. Med. Chem Lett.*, **2012**, *22*, 4193–4197.
- [74] K. Sivagurunathan, S. R. M. Kamil, S. S. Shafi, F. L. A. Khan, R. V. Ragavan, *Tetrahedron Lett.*, **2011**, *52*, 1205–1207.
- [75] H. W. Fang, Y.-R. Liao, T.-L. Hwang, P.-C. Shieh, K.-H. Lee, H.-Y. Hung, T.-S. Wu, *Bioorgan. Med. Chem Lett.*, **2015**, *25*, 3822–3824.
- [76] M. Hylsová, B. Carbain, J. Fanfrlík, L. Musilová, S. Halder, C. Köprülüoğlu, H. Ajani, P. S. Brahmakshatriya, R. Jorda, V. Kryštof, P. Hobza, A. Echalié, K. Paruch, M. Lepšík, *Eur. J. Med. Chem.*, **2017**, *126*, 1118–1128.
- [77] J. Aponte-Guzmán, L. H. Phun, M. A. Cavitt, J. E. Taylor, J. C. Davy, S. France, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, 10405 – 10409.

- [78] Á. A. Kelemen, B. P. Szabó, P. Kovács, G. M. Keserű, *Tetrahedron Lett.*, **2016**, 57, 64–66.
- [79] Y. Sridhar, P. Srihari, *Eur. J. Org. Chem.*, **2013**, 578–587.
- [80] K. Hackelöer, G. Schnakenburg, S. R. Waldvogel, *Eur. J. Org. Chem.*, **2011**, 6314–6319.
- [81] J. S. Yadav, B. V. Subba Reddy, B. Eeshwaraiah, P. N. Reddy, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 875–878.
- [82] C. Dietz, T. K. Hart, R. Nemat, X. Yao, F. C. Nichols, M. B. Smith, *Tetrahedron*, **2016**, 72, 7557–7569.
- [83] H. Tsuji, K.-I. Yamagata, T. Fujimoto, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 7792–7793.
- [84] Y. Kuninobu, K. Takai, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 1938–1953.
- [85] W.-G. Zhao, R. Hua, *Tetrahedron*, **2007**, 63, 11803–11808.
- [86] T. Fukuyama, Y. Higashibeppu, R. Yamaura, I. Ryu, *Org. Lett.*, **2007**, 9, 587–589.
- [87] Y. Kajita, T. Kurahashi, S. Matsubara, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 17226–17227.
- [88] S. Mochida, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *J. Org. Chem.*, **2009**, 74, 6295–6298.
- [89] M. Ammirati, S. W. Bagley, S. K. Bhattacharya, L. Buckbinder, A. A. Carlo, R. Conrad, C. Cortes, R. L. Dow, M. S. Dowling, A. El-Kattan, K. Ford, C. R. W. Guimarães, D. Hepworth, W. Jiao, J. LaPerle, S. Liu, A. Londregan, P. M. Loria, A. M. Mathiowetz, M. Munchhof, S. T. M. Orr, D. N. Petersen, D. A. Price, A. Skoura, A. C. Smith, J. Wang, *ACS Med. Chem. Lett.*, **2015**, 6, 1128–1133.
- [90] G.-L. Zhou, D. M. Tams, T. B. Marder, R. Valentine, A. Whiting, S. A. Przyborski, *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, 11, 2323–2334.
- [91] Y. Li, W.-K. Heng, B. S. Lee, N. Aratani, J. L. Zafra, N. Bao, R. Lee, Y. M. Sung, Z. Sun, K.-W. Huang, R. D. Webster, J. T. López Navarrete, D. Kim, A. Osuka, J. Casado, J. Ding, J. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 14913–14922.
- [92] J. Wang, W. Zeng, H. Xu, B. Li, X. Cao, H. Zhang, *Chin. J. Chem.* 2012, 30, 681–688.
- [93] X. Wang, H. Luo, Y. Sun, M. Zhang, X. Li, G. Yu, Y. Liu, Y. Li, H. Wang, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **2012**, 50, 371–377.
- [94] W. Zhang, J. Smith, S. E. Watkins, R. Gysel, M. McGehee, A. Salleo, J. Kirkpatrick, S. Ashraf, T. Anthopoulos, M. Heeney, I. McCulloch, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 11437–11439.
- [95] C. Zhao, Y. Zhang, M.-K. Ng, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 6364–6371.
- [96] L. J. Nadeau, J. C. Spain, R. Kannan, L.-S. Tan, *Chem. Commun.*, **2006**, 564–565.

- [97] S. Nakatani, M. Ikura, S. Yamamoto, Y. Nishita, S. Itadani, H. Habashita, T. Sugiura, K. Ogawa, H. Ohno, K. Takahashi, H. Nakai, Masaaki Toda, *Bioorg. Med. Chem.*, **2006**, *14*, 5402–5422.
- [98] J. Park, Q. Jiang, D. Feng, H.-C. Zhou, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 7188–7193.
- [99] J. L. Marshall, G. E. Rudebusch, C. L. Vonnegut, L. N. Zakharov, M. M. Haley, *Tetrahedron Lett.*, **2015**, *56*, 3235–3239.
- [100] B. S. Young, D. T. Chase, J. L. Marshall, C. L. Vonnegut, L. N. Zakharov, M. M. Haley, *Chem. Sci.*, **2014**, *5*, 1008–1014.
- [101] L. Cai, T. Moehl, S.-J. Moon, J.-D. Decoppet, R. Humphry-Baker, Z. Xue, L. Bin, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 106–109.
- [102] H.-S. Chen, S.-C. Kuo, C.-M. Teng, F.-Y. Lee, J.-P. Wang, Y.-C. Lee, C.-W. Kuo, C.-C. Huang, C.-C. Wue, L.-J. Huang, *Bioorg. Med. Chem.*, **2008**, *16*, 1262–1278.
- [103] Z. Guo, M. V. Reddy, B. M. Goh, A. K. P. San, Q. Bao, K. P. Loh, *RSC Adv.*, **2013**, *3*, 19051–19056.
- [104] X.-T. Zhang, L.-M. Fan, W.-L. Fan, B. Li, G.-Z. Liu, X.-Z. Liu, X. Zhao, *Cryst. Growth Des.*, **2016**, *16*, 3993–4004.
- [105] S. Krompiec, M. Filapek, I. Grudзка, S. Kula, A. Słodek, L. Skorka, W. Danikiewicz, P. Ledwon, M. Lapkowski, *Synthetic Met.*, **2013**, *165*, 7–16.
- [106] L. Li, Y. Wu, Q. Zhou, C. He, *J. Phys. Org. Chem.*, **2012**, *25*, 362–372.
- [107] T. Matulaitis, N. Kostiv, J. V. Grazulevicius, L. Peciulyte, J. Simokaitiene, V. Jankauskas, B. Luszczynska, J. Ulanski, *Dyes Pigments*, **2016**, *127*, 45–58.
- [108] M. Reig, G. Bubniene, W. Cambarau, V. Jankauskas, V. Getautis, E. Palomares, E. Martínez-Ferrero, D. Velasco, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 9247–9253.
- [109] C. Ji, L. Yin, K. Li, L. Wang, X. Jiang, Y. Sun, Yanqin Li, *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 31606–31614.
- [110] G. Benke, K. Leszczyńska-Sejda, S. Krompiec, A. Szłapa, S. Kula, M. Matussek, M. Ciszewski, J. Malarz, G. Machelska, K. Witman, P. Żak, C. Pietraszuk, „Sposób odzysku palladu z przetworzonych katalizatorów”, zgłoszenie patentowe, 31.05.2016, Nr. P.417336.
- [111] S. Krompiec, S. Kula, M. Filapek, T. Flak, I. Grudзка, „Nowa pochodna acetyleny oraz sposób jej otrzymywania”, - patent na wynalazek, Nr. P.402458, (2014r).
- [112] S. Krompiec, M. Filapek, I. Grudзка-Flak, A. Słodek, S. Kula, J. G. Małecki, J. Malarz, G. Szafraniec-Gorol, M. Penkala, E. Schab-Balcerzak, M. Paluch, M. Mierzwa, M. Matussek, A. Szłapa, M. Pająk, D. Błach, B. Marcol, W. Danikiewicz, B. Boharewicz, A. Iwan, *Molecules*, **2015**, *20*, 3, 4565–4593.

- [113] C. Tan, H. Xiang, Q. He, C. Yang, *Eur. J. Org. Chem.* **2015**, 3656–3660.
- [114] M. Filapek, M. Matussek, A. Szlapa, S. Kula, M. Pajak, *Electrochim. Acta*, **2016**, *216*, 449–456.
- [115] E. S. Kim, K. H. Kim, S. H. Kim, J. N. Kim, *Tetrahedron Lett.*, **2009**, *50*, 5098–5101.
- [116] F. V. Singh, A. Parihar, S. Chaurasia, A. B. Singh, S. P. Singh, A. K. Tamrakar, A. K. Srivastava, A. Goel, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2009**, *19*, 2158–2161.
- [117] A. Goel, V. Kumar, S. Chaurasia, M. Rawat, R. Prasad, R. S. Anand, *J. Org. Chem.*, **2010**, *75*, 3656–3662.
- [118] R. Pratap, B. Kumar, Vishnu Ji Ram, *Tetrahedron*, **2007**, *63* 10309–10319.
- [119] H. K. Maurya, Ch. P. Kumar, M. Chandrasekharam, A. Gupta, *Dyes Pigments*, **2017**, *136*, 686–696.
- [120] J. Jouha, M. Loubidi, J. Bouali, S. Hamri, A. Hafid, F. Suzenet, G. Guillaumet, T. Dagci, M. Khouili, Fadime Aydın, L. Saso, G. Armagan, *Eur. J. Med. Chem.*, **2017**, *129*, 41–52.
- [121] M.-T. Nolan, L. M. Pardo, A. M. Prendergast, G. P. McGlacken, *J. Org. Chem.*, **2015**, *80*, 10904–10913.
- [122] G. Taneja, C. P. Gupta, S. Mishra, R. Srivastava, N. Rahuja, A. K. Rawat, J. Pandey, A. P. Gupta, N. Jaiswal, J. R. Gayen, A. K. Tamrakar, A. K. Srivastavab, A. Goel, *Med. Chem. Commun.*, **2017**, *8*, 329–337.
- [123] S. N. Sahu, S. Singh, R. Shaw, M. Shally, V. J. Ramb, R. Pratap, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 85515–85520.
- [124] K. Chakraborty, C. Devakumar, *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 3468–3475.
- [125] S. Fang, L. Chen, M. Yu, B. Cheng, Y. Lin, S. L. Morris-Natschke, K-H. Lee, Q. Gu, J. Xu, *Org. Biomol. Chem.*, **2015**, *13*, 4714–4726.
- [126] A. K. Konreddy, M. Toyama, W. Ito, C. Bal, M. Baba, A. Sharon, *ACS Med. Chem. Lett.*, **2014**, *5*, 259–263.
- [127] A. Parveen, A. Chakraborty, A. K. Konreddy, H. Chakravarty, A. Sharon, V. Trivedi, C. Bal, *Eur. J. Med. Chem.*, **2013**, *70*, 607–612.
- [128] S. Karampuri, P. Bag, S. Yasmin, D. K. Chouhan, C. Bal, D. Mitra, D. Chattopadhyay, A. Sharon, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, **2012**, *22*, 6261–6266.
- [129] S. Kula, A. Szlapa, J. G. Malecki, A. Maroń, M. Matussek, E. Schab-Balcerzak, M. Siwy, M. Domanski, M. Sojka, W. Danikiewicz, S. Krompiec, M. Filapek, *Opt. Mater.*, **2015**, *47*, 118–128.

[130] K. P. Divya, S. Sreejith, C. H. Suresh, A. Ajayaghosh, *Chem. Commun.*, **2010**, 46, 8392–8394